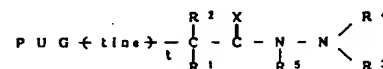


(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(11) 63-46450 (A) (43) 27.2.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-300860 (22) 17.12.1986 (33) JP (31) 86p.89809 (32) 18.4.1986
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) KEN KAWADA(2)
 (51) Int. Cl. G03C7/26

PURPOSE: To obtain the titled material capable of enlarging a degree of freedom which releases a photographic useful reagent at the time of developing by incorporating a specific photographic agent bonded with photographic useful group to a silver halide emulsion layer.

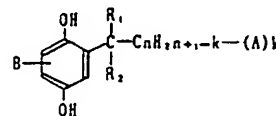
CONSTITUTION: The photographic agent shown by the formula is incorporated in the silver halide emulsion layer. In the formula, R^1 and R^2 are each H, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or a heterocyclic ring group, etc., R^3 is H, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic ring group, acyl, alkoxy carbonyl, aryloxy carbonyl, carbamoyl, alkylsulfonyl or arylsulfonyl group, etc., R^4 and R^5 are each H, acyl or alkoxy carbonyl group, etc., X is O, S or imino group, (time) is a timing group, (t) is 0 or 1, PUG is halogen or a photographic useful group bonding with N, O and S, PUG is a group of a development controlling agent, a development accelerating agent, a nucleus forming agent or a coupler, etc. Thus, as the agent bonded with PUG is incorporated to the photosensitive material, the S/N of releasing the photographic useful agent can be increased.

**(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

(11) 63-46451 (A) (43) 27.2.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-102435 (22) 25.4.1987 (33) JP (31) 86p.97513 (32) 25.4.1986
 (71) KONICA CORP (72) KAZUO KOMORIDA(2)
 (51) Int. Cl. G03C7/26, G03C1/02

PURPOSE: To obtain the titled material having a high sensitivity and less tendency for generating coloring fog and color turbidity by incorporating a highly reactive yellow coupler and a silver halide particle having a high silver chloride content to a silver halide emulsion layer, and a specific compd. to a non-photosensitive layer respectively.

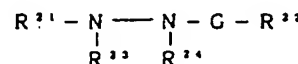
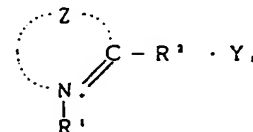
CONSTITUTION: The highly reactive yellow coupler having a relative coupling reaction rate RM/RN of ≥ 0.5 is incorporated to the silver halide emulsion layer. And, the silver halide particle having $\geq 80\text{mol}\%$ silver chloride content is incorporated to said layer. The compd. shown by the formula is incorporated to a non-photosensitive layer as a stain inhibitor. In the formula, R_1 and R_2 are each 1~5C alkyl group, (n) is 1~20, (k) is 1 or 2, A is $-\text{CO}-\text{X}-\text{R}_3$ or $-\text{OY}$, $-\text{NR}_4\text{R}_5$ group, etc., (wherein X is $-\text{O}-$, $-\text{NR}_4-$, Y is R_6 , or $-\text{CO}-\text{R}_6$, $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ are each H, alkyl or aryl group, etc.). Thus, as the titled material contains the highly reactive yellow coupler, the silver halide particle having the high silver chloride content, and the compd. shown by the formula, the titled material having the high developing speed and capable of reducing color turbidity is obtd.

**(54) METHOD FOR FORMING DIRECT POSITIVE IMAGE**

(11) 63-46452 (A) (43) 27.2.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-149086 (22) 25.6.1986
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) AKIYUKI INOUE(2)
 (51) Int. Cl. G03C7/30, G03C1/485

PURPOSE: To enlarge an allowable range of the development by wholly exposing a photosensitive material of a direct positive silver halide photographic emulsion layer having an inner latent image type during or before developing it, after image-wisely exposing the photosensitive material, and by processing the obtd. material in the presence of a quarternary salt type nucleus forming agent or a hydrazine type nucleus forming agent.

CONSTITUTION: The direct positive silver halide photographic emulsion layer having the inner latent image type is formed on a substrate body, followed by wisely-exposing it. The obtd. layer is wholly exposed before or during developing it. The quarternary salt type nucleus forming agent shown by formula I or the hydrazine type nucleus forming agent shown by formula II is incorporated to a developing solution. In formula I, Z is an atom group capable of forming 5~6 membered heterocyclic ring, R^1 is an aliphatic group, R^2 is H, an aliphatic or an aromatic group. At least one of R^1 , R^2 and Z groups is alkynyl, acyl or hydrazine group, etc. In formula II, R^{21} is an aliphatic, an aromatic or a heterocyclic ring group, R^{22} is H, alkyl or aryl group, etc., G is carbonyl group, etc., R^{23} and R^{24} are each H or alkylsulfonyl group, etc. Thus, as the photosensitive material is processed in the presence of the nucleus forming agent, the allowable range in the exposure and processing time is enlarged, and the photosensitive material is processed for a short time, even in case that said material is developed by the developing solution having a low pH.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-46450

⑬ Int.Cl.⁴

G 03 C 7/26

識別記号

庁内整理番号

Z-6906-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全67頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-300860

⑰ 出 願 昭61(1986)12月17日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)4月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-89809

㉑ 発 明 者 河 田 憲 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

㉒ 発 明 者 佐 藤 幸 蔵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

㉓ 発 明 者 平 井 博 幸 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内

㉔ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

㉕ 代 理 人 弁理士 渡 辺 望 稔 外1名

明 細 書

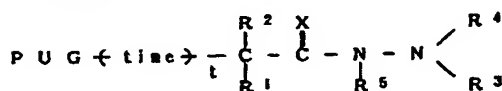
1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

少くとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、下記一般式(I)で示される写真試薬を少くとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



(上記一般式(I)においてR¹およびR²はそれぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基もしくは複素環残基を表わす。

R³は、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、複素環残基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基もしくはスルファモイル基を表わす。

R⁴およびR⁵はそれぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアシル基、アルコキシカルボニル基もしくはアリールオキシカルボニル基を表わす。また、R¹とR²、R¹とR⁴はそれぞれ互いに連結することが可能な場合は互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

Xは酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、(time)はタイミング基を表わし、tは0または1を表わす。PUGはハロゲン原子(但しこの時t=0)または、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子で接続する写真的に有用

な基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、特に安価かつ容易に合成できる化合物がハロゲン化銀の現像に逆対応して写真的に有用な基を放出する、まったく新規な化合物を含むハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

先行技術とその問題点

写真要素中において、本来不活性であるかまたはバラスト安定化されているか、あるいは活性位をブロックされている写真用試薬を結合している写真的有用化合物を提供する化合物は、ベルギー国特許第810、195号、米国特許第4、199、354号、米国特許第3、980、479号、米国特許第4、139、379

号、特開昭54-130、927号などに関連されているようなポジ形成型化合物を包含する。このような化合物は不活性あるいは写真的に不活性であるが、分子内求核置換反応あるいは分子内の電子移動反応を起こして可動性の写真的に有用な基を放出することが出来る。

今述べたような機能を有する化合物は、それぞれ多くの利点を有してはいるが、①合成の容易さ、②放出できる写真的に有用な試薬の自由度、③塩基に対する酸化体と還元体の放出のS/N比、のいずれをも満足できる化合物はない。したがってポジ形成型化合物の特性および可能性を改良して、写真要素の作成および方法について、設計と寛容度の自由をさらに高めることは、一層好ましいことであり、処理前後の写真要素中において、より優れた安定度を有している化合物を提供することが出来ればなお望ましいことである。写真的に有用な成分の放出を制御するためのよりよい手段を提供することも望ましいことである。

II 発明の目的

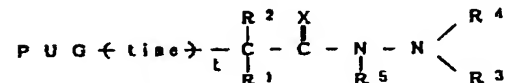
本発明の目的は安価な原料から容易に合成でき、放出できる写真的有用試薬の自由度が大きく、さらに現像処理時のアルカリに対する酸化体と還元体の写真的有用試薬放出のS/N比が高いという特徴をもつ、まったく新規な化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

III 発明の開示

このような目的は下記の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は少くとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、下記一般式(I)で示される写真試薬を少くとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料である。

一般式(I)



(上記一般式(I)においてR¹およびR²はそれぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリアル基もしくは複素環残基を表わす。

R³は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリアル基、複素環残基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基もしくはスルファモイル基を表わす。

R⁴およびR⁵はそれぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアシル基、アルコキシカルボニル基もしくはアリアルオキシカルボニル基

を表わす。また、 R^1 と R^2 、 R^1 と R^4 はそれぞれ互いに連結することが可能な場合は互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

X は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わし、(tie) はタイミング基を表わし、t は 0 または 1 を表わす。PUG はハロゲン原子（但しこの時 $t = 0$ ）または窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子で接続する写真的に有用な基を表わす。）

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、少くとも 1 層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式 (I) で示される写真試薬を少くとも 1 種含有する。

炭素数 7 ～ 20 の置換もしくは非置換のアラルキル基、（例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基など）；

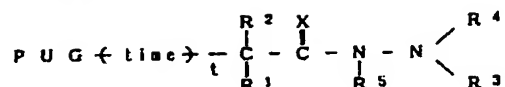
炭素数 6 ～ 20 の置換もしくは非置換のアリール基（例えば、フェニル基、3-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、ナフチル基など）；

炭素数 1 ～ 20 の複素環残基（例えば 2-ピリジル基、2-フルフリル基、2-チエニル基、2-ピロリル基、4-ピペリジル基、2-キノリル基、ペンツオキサゾール-2-イル基など）を表わす。

R^3 は R^1 および R^2 のすべての置換基および炭素数 2 ～ 25 の置換もしくは非置換のアシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ヘキサノイル基、ヒパロイル基、ドデカノイル基、オクタデカノイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基など）；

炭素数 2 ～ 25 の置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル

一般式 (I)



上記一般式 (I) において R^1 および R^2 は、それぞれ、水素原子；

炭素数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換のアルキル基、（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、2-デシル基、n-オクチル基、オクタデシル基、トリフルオロメチル基、3-フェノキシプロピル基など）；

炭素数 3 ～ 10 の置換もしくは非置換のシクロアルキル基、（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など）；

炭素数 2 ～ 10 の置換もしくは非置換のアルケニル基、（例えば、ビニル基、スチリル基、プロベニル基など）；

炭素数 2 ～ 10 の置換もしくは非置換のアルキニル基、（例えば、エチニル基、プロビニル基、フェニルエチニル基など）；

ル基、n-ブトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基など）；

炭素数 6 ～ 25 の置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルフリル-2-オキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基など）；

炭素数 1 ～ 25 の置換もしくは非置換のカルバモイル基（例えば、エチルアミノカルボニル基、ジブチルアミノカルボニル基、ドデシルオキシエチルアミノカルボニル基、ドデシルメルアミノカルボニル基、2, 4-ジ-tert-アシルフェノキシプロピルアミノカルボニル基、フェニルカルバモイル基など）；

炭素数 1 ～ 25 の置換もしくは非置換のスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、オクチルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基など）；

炭素数 0 ～ 25 の置換もしくは非置換のスル

ファモイル基（例えば、エチルスルファモイル基、ジプロピルスルファモイル基、ドデシルオキシエチルスルファモイル基、エチル-ドデシルスルファモイル基など）を表わす。

R³ としては置換もしくは非置換のアリール基が特に好ましい。

R⁴ および R⁵ は水素原子；炭素数 2～25 の置換もしくは非置換のアシル基（例えばアセチル基、ヘキサノイル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基など）；

炭素数 2～25 の置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基など）；

炭素数 6～25 の置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、ピリジル-2-オキシカルボニル基、3-ベン

タデシルオキシフェノキシカルボニル基、4-クロロフェノキシカルボニル基など）を表わす。また R¹ と R²、R¹ と R³、および R³ と R⁴ はそれぞれ可能な場合、互いに連結して、飽和あるいは不飽和の環を形成しても良い。

さらに R¹、R⁵ の置換基の置換基として好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシルアミノ基、アミノ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルファモイルアミノ基、ウレイド基、スルホニル基、スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルフィニル基、複素環基が挙げられる。

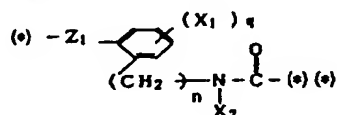
X は酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を表わす。

次に *time*：PUG について詳述する。

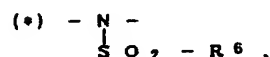
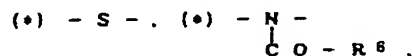
time は窒素-酸素-重結合の開裂をひきかねとして、後続する反応を介して PUG を放出する基を表わす。t は 0 または 1 を表わす。

(*time*) で表わされる基としては、下記一般式 (T-1) ～ (T-10) で表わされるものが好ましい。ここに (*) は破線側に結合する部位を表わし、(*) (*) は PUG が結合する部位を表わす。

一般式 (T-1)

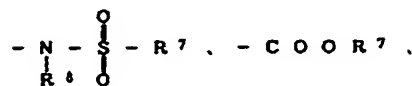
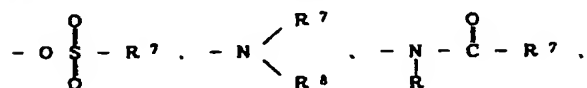


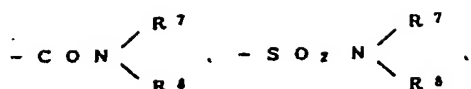
式中 Z₁ は (*)-O-、(*)-O-C(=O)-O-、(*)-O-CH₂-O-、(*)-O-CH₂-O-、(*)-O-CH₂-S-、(*)-O-C(=O)-N-R₈-、(*)-O-C(=O)-S-、(*)-O-C(=O)-



ここで R⁶ は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表わす。

X₁ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素



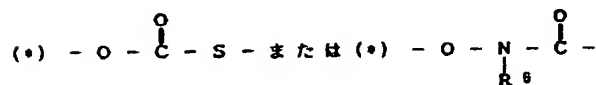
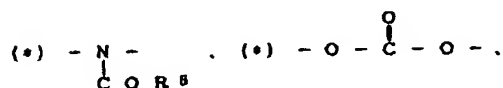
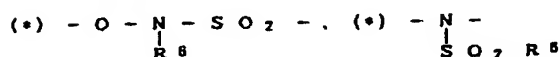
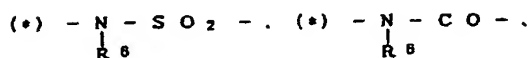


$-\text{CO}-\text{R}^7$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^7$ 、シアノ基、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）もしくはニトロ基を表わす。ここで R^7 および R^8 は同じであっても異っていても良く、 R^8 と同じ意味の基を表わす。 X_2 は R^8 で述べた基を表わす。

q は 1 から 4 の整数を表わす。 q が 2 以上の時は X_1 で表わされる置換基は同じでも異なっても良い。 q が 2 以上の時は X_1 同士が連結して環を形成しても良い。

n は 0、1 または 2 を表わす。

一般式 (T-1) で表わされる基は例えば米国特許第 4, 248, 962 号に記載されている。

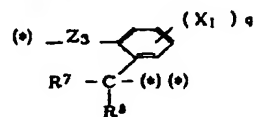


を表わす。

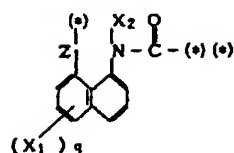
m は 1 から 4 の整数で好ましくは 1、2 または 3 である。

R^8 および X_2 に関しては一般式 (T-1) での定義と同じ意味を表わす。

一般式 (T-4)

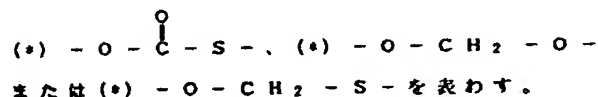
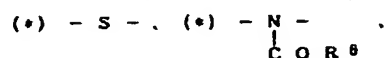
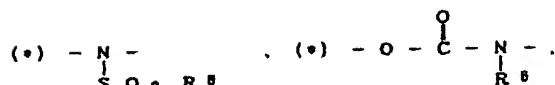
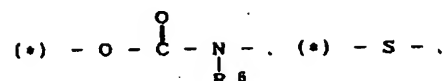
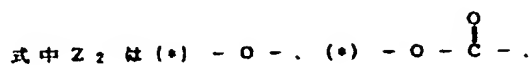
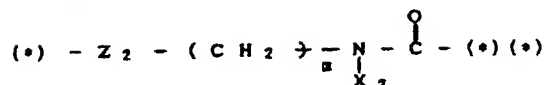


一般式 (T-2)



式中、 Z_1 、 X_1 、 X_2 、 q に関しては一般式 (T-1) で定義したものと同一意味を表わす。

一般式 (T-3)

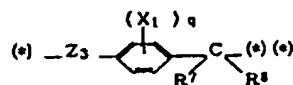


または $(*)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{S}-$ を表わす。

R^8 、 R^7 、 R^8 、 X および q は一般式 (T-1) で定義したものと同一意味を表わす。

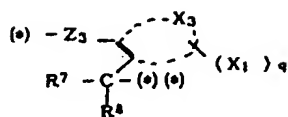
一般式 (T-4) で表わされる基は例えば米国特許第 4, 409, 323 号に記載のあるタイミング基である。

一般式 (T-5)



式中 Z_3 、 R^7 、 R^8 、 X_1 および q は一般式 (T-4) において定義したものと同一意味を表わす。

— 股 式 (T - 6)



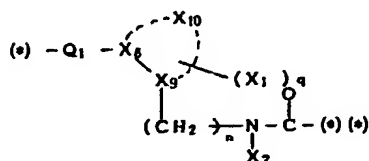
式中Xは炭素、窒素、酸素あるいは硫黄のうちから選ばれ、少なくとも一つ以上の原子の組合せからなり、五員ないし七員の複素環を形成するに必要な原子団である。この複素環はさらにベンゼン環、または五員ないし七員の複素環が縮合していても良い。好ましい複素環として例えばピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、フラン、オキサゾール、チオフェン、チアゾール、ビリジン、ピリダジン、ビリミジン、ピラジン、アゼピン、オキセピン、インドール、ベンゾフランならびにキノリンなどがあげられる。

Q_3 、 X_1 、 q 、 R^7 、 R^8 は一般式 (T-4) で定義したものと同じ意味を表わす。一般式 (T-8) で表わされる基は例えば英国特

びにイソキノリンなどがあげられる。

Q_3, X_1, q は一般式 (T-4) で定義したものと同一の意味を表わす。

一般式 (T - B)

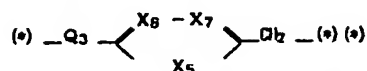


式中、 X_{10} は炭素、窒素、酸素あるいは硫黄のうちから選ばれ少なくとも一つ以上の原子の組合せからなり、五員ないし七員の複素環を形成するに必要な原子団である。 X_8 および X_9 は $-\overset{|}{\text{C}}-$ あるいは $\diagup \text{N} - \diagdown$ である。この複素環はさらにベンゼン環または五員ないし七員の複素環が縮合していても良い。

Q_1, X_1, X_2, n および q は一般式 (T-1) で定義したものと同一意味を表わす。

許第 2 . 0 9 6 . 7 8 3 号に記載のあるタイミン
グ店である。

一 般 式 (T - 7)

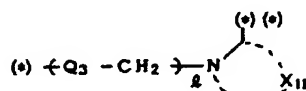


式中、X₅ は炭素、窒素、酸素あるいは硫黄のうちから選ばれ少なくとも一つ以上の原子の組合せからなり、五員ないし七員の複素環を形成するに必要な原子団である。X₆ および X₇ は

$\begin{array}{c} R^9 \\ | \\ -C = \end{array}$
 あるいは $-N =$ である。ここで R^9 は水素原子、脂肪族基あるいは芳香族基を表わす。この複素環はさらにベンゼン環または五員ないし七員の複素環が縮合していても良い。

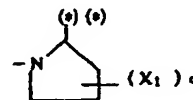
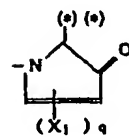
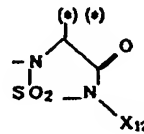
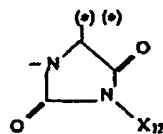
好ましい複素塩としては、ピロール、イミダゾール、トリアゾールフラン、オキサゾール、オキサジアゾール、チオフェン、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、アゼピン、オキセピンなら

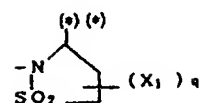
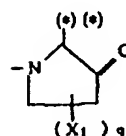
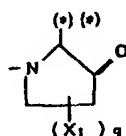
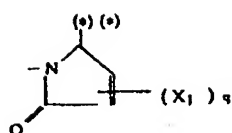
一般式 (T - 9)



式中 X_{11} は一般式 (T-8) で定義された X_{10} と同じ意味を表わす。 Q_3 は一般式 (T-4) で定義したものと同一意味を表わす。
 δ は 0 または 1 を表わす。

好ましい複素環としては、例えば次に示すものである。





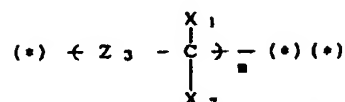
ここで X_1 および q は一般式 (T-1) で定義したものと同一意味を表わし、 X_{12} は水素原子

の部分を含むとき、炭素数 6 ~ 20 好ましくは 6 ~ 10 でありさらに好ましくは置換または非置換のフェニル基である。また上記 X_1 、 X_2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 が複素環基の部分を含むときは、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子あるいは硫黄原子の少なくとも 1 個を含む五員もしくは六員の複素環である。複素環基として好ましくは、ピリジル基、フリル基、チエニル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアジアゾリル基、オキサジアゾリル基もしくはピロリジニル基である。

タイミング基として好ましくは例えば以下に示すものである。

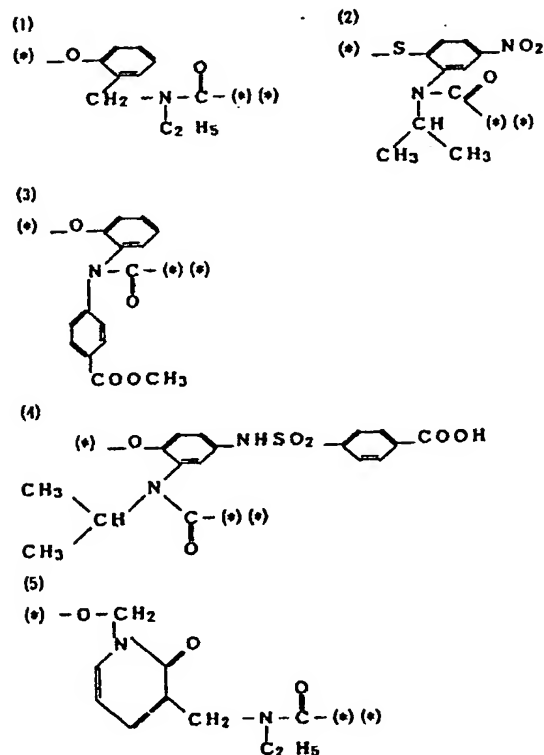
子、脂肪族基、芳香族基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、複素環基もしくはカルバモイル基を表わす。

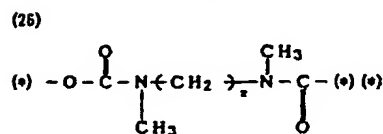
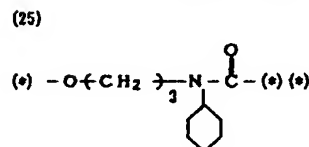
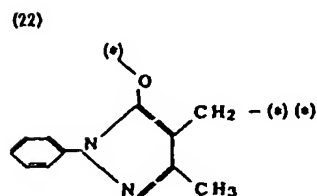
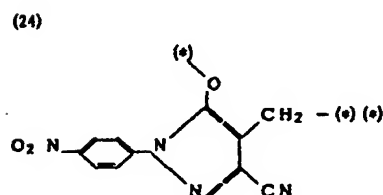
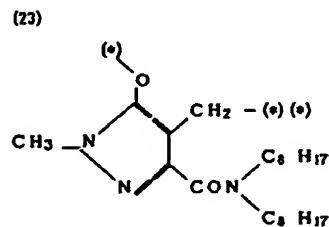
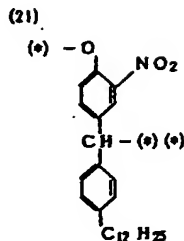
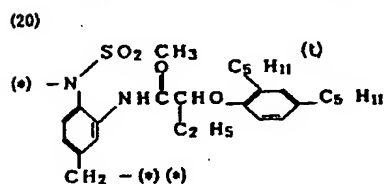
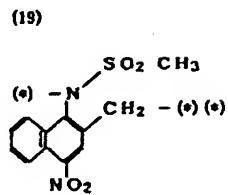
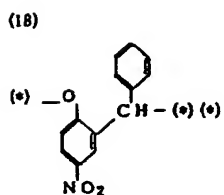
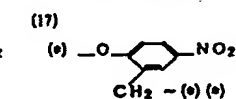
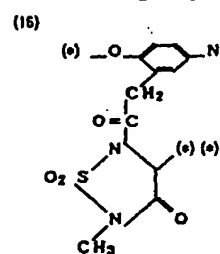
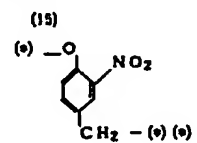
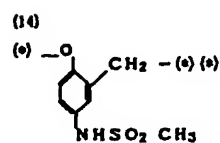
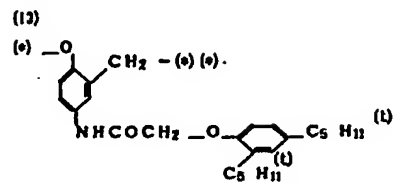
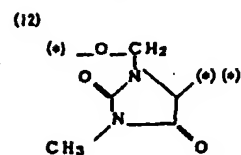
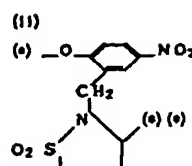
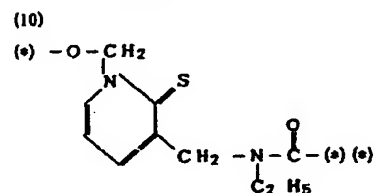
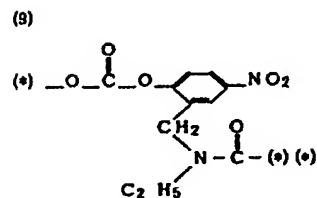
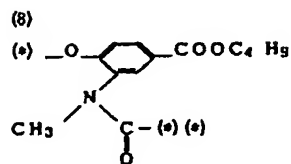
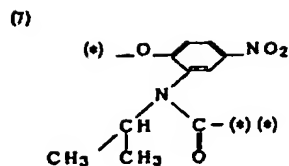
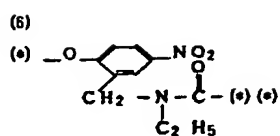
一般式 (T-10)

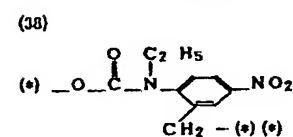
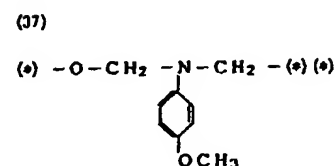
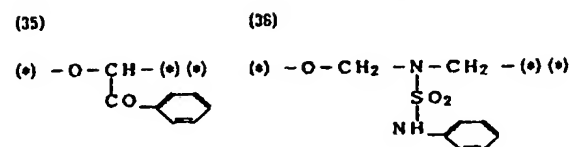
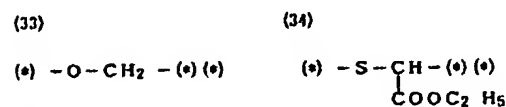
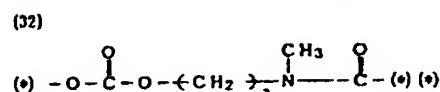
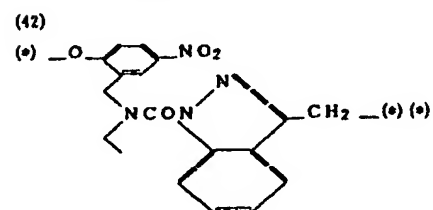
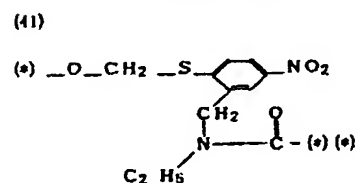
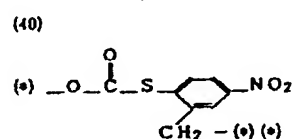
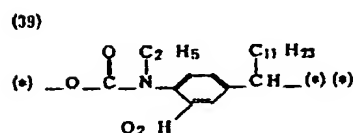
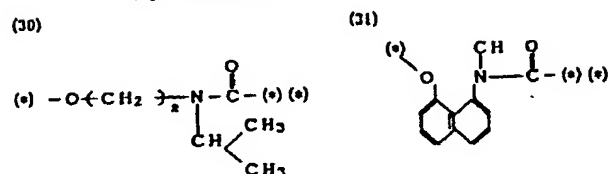
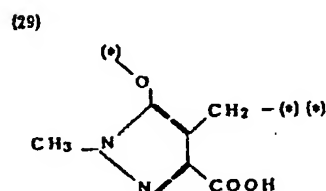
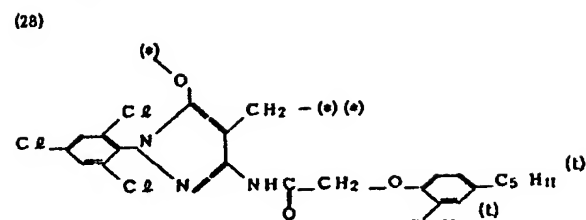
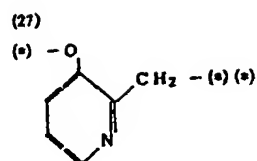


式中 X_1 、 X_2 は一般式 (T-1) で、 Z_3 は一般式 (T-4) で定義したものと同一意味を表わす。 m は一般式 (T-3) で定義したものと同一意味で、好ましくは 1 または 2 である。

上記一般式 (T-1) から (T-10) において、 X_1 、 X_2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 が脂肪族基の部分を含むとき、炭素数 1 から 20 のものが好ましく、飽和または不飽和、置換または非置換、鎖状または環状、直鎖または分岐のいずれであっても良い。上記 X_1 、 X_2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 が芳香族基







PUGは、ハロゲン原子及びそのlineにPUG
 またはPUGとして窒素原子、酸素原子または
 硫黄原子でlineまたは $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{—C—} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}$ に接続する写真的

に有用な基を表わす。

写真的に有用な基としては例えば、現像抑制
 剤、現像促進剤、造核剤、カブラー、拡散性あ
 るいは非拡散性色素、脱銀促進剤、脱銀抑制
 剤、ハロゲン化銀溶剤、競争化合物、現像薬、
 補助現像薬、定着促進剤、定着抑制剤、画像安
 定化剤、色調剤、処理依存性良化剤、網点良化
 剤、色像安定化剤、写真用染料、界面活性剤、
 硬膜剤、減感剤、硬化化剤、キレート剤、蛍光
 増白剤など、あるいは、これらの前駆体を表わ
 す。

これらの写真的に有用な基は有用性の面で重
 複していることが多いため代表的な例について
 以下に具体的に説明する。

現像抑制剤の例として、ヘテロ環に結合する

メルカプト基を有する化合物、例えば、置換あるいは非置換のメルカプトアゾール類（具体的には1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-カルボキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-ヒドロキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-スルファモイルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-ヘキサノイルアミノフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-エチル-5-メルカプトテトラゾール、1-(2-カルボキシエチル)-5-メルカプトテトラゾール、2-メチルチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-(2-カルボキシエチルチオ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-メチル-4-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-(2-ジメチルアミノエチルチ

オ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、1-(4-n-ヘキシルカルバモイルフェニル)-2-メルカプトイミダゾール、3-アセチルアミノ-4-メチル-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトベンツオキサゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアジアゾール、2-メルカプト-6-ニトロ-1, 3-ベンツオキサゾール、1-(1-ナフチル)-5-メルカプトテトラゾール、2-フェニル-5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-(3-(3-メチルウレイド)フェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ニトロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-エチルヘキサノイルアミノ)-2-メルカプトベンツイミダゾールなど）、置換あるいは非置換のメルカプトアザインゲン類（具体的には、6-メチル-4-メルカプト-1, 3, 3a, 7-テトラザインゲン、6-フェニル-4-メルカプトテトラザインゲン、4, 6-ジメチル-2-メルカプト-1, 3, 3a, 7-テトラザインゲンなど）、置換あるいは非置換のメルカプトピリミジン類（具体的には2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジン、2-メルカプト-4-プロピルピリミジンなど）などがある。イミノ銀生成可能なヘテロ環化合物、例えば置換あるいは非置換のベンゾトリアゾール類（具体的には、ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5, 6-ジクロルベンゾトリアゾール、5-プロモベンゾトリアゾール、5-メトキシベンゾトリアゾール、5-アセチルアミノベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、5-ニトロ-6-クロルベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチルベンゾトリアゾール、4, 5, 6, 7-テトラクロルベンゾトリアゾールなど）置換あるいは

非置換のインダゾール類（具体的にはインダゾール、5-ニトロインダゾール、3-ニトロインダゾール、3-クロル-5-ニトロインダゾール、3-シアノインダゾール、3-n-ブチルカルバモイルインダゾール、5-ニトロ-3-メタンスルホニルインダゾールなど）、置換あるいは非置換のベンツイミダゾール類（具体的には、5-ニトロベンツイミダゾール、4-ニトロベンツイミダゾール、5, 6-ジクロルベンツイミダゾール、5-シアノ-6-クロルベンツイミダゾール、5-トリフルオルメチル-6-クロルベンツイミダゾールなど）などがあげられる。また現像抑制剤は現像処理工程において、一般式(I)の母核から放出された後、現像抑制性を有する化合物となり、さらにそれが、実質的に現像抑制性を有しないか、あるいは著しく減少した化合物に変化するものであっても良い。

具体的には1-(3-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1

具体的には1-(3-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1

- (4-フェノキシカルボニルフェニル) - 5-メルカプトテトラゾール、1 - (3-マレイニミドフェニル) 5-メルカプトテトラゾール、5 - (フェノキシカルボニル) ベンゾトリアゾール、5 - (p-シアノフェノキシカルボニル) ベンゾトリアゾール、2-フェノキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、5-ニトロ-3-フェノキシカルボニルインダゾール、5-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンツイミダゾール、5 - (2, 3-ジクロロプロピルオキシカルボニル) ベンゾトリアゾール、5-ベンジルオキシカルボニルベンゾトリアゾール、5 - (ブチルカルバモイルメトキシカルボニル) ベンゾトリアゾール、5 - (ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ベンゾトリアゾール、1 - (4-ベンゾイルオキシフェニル) - 5-メルカプトテトラゾール、5 - (2-メタンシルホニルエトキシカルボニル) - 2-メルカプトベンゾチアゾール、1 - (4 - (2-ク

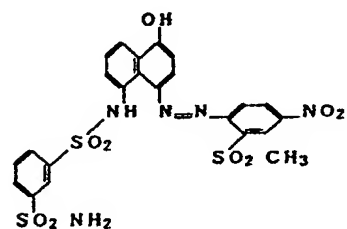
ロルエトキシカルボニル) フェニル) - 2-メルカプトイミダゾール、2 - (3 - (チオフェン-2-イルカルボニル) プロピル) チオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、5-シンナモイルアミノベンゾトリアゾール、1 - (3-ビニルカルボニルフェニル) - 5-メルカプトテトラゾール、5-スクシンイミドメチルベンゾトリアゾール、2 - (4-スクシンイミドフェニル) - 5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール、3 - (4 - (ベンゾ-1, 2-イソチアゾール-3-オキソ-1, 1-ジオキシ-2-イル) フェニル) - 5-メルカプト-4-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、6-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンツオキサゾールなどがあげられる。

PUGが拡散性あるいは非拡散性色素である場合、色素としてはアゾ色素、アゾメチン色素、アゾピラズロン色素、インドアニリン系色素、インドフェノール系色素、アントラキノン

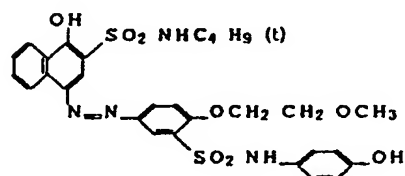
系色素、トリアリールメタン系色素、アリザリン、ニトロ系色素、キノリン系色素、インジゴ系色素や、フタロシアニン系色素があげられる。またそれらのロイコ体や、一時的に吸収波長がシフトされたもの、さらにテトラゾリウム塩などの色素プレカーサーがあげられる。さらにこれらの色素は適当な金属とキレート色素を形成してもよい。これらの色素に関しては、例えば米国特許第3, 880, 658号；同第3, 931, 144号；同第3, 932, 380号；同第3, 932, 381号；および同第3, 942, 987号に記載されている。

色素および色素プレカーサーとして好ましくはアゾ色素、アゾメチン色素、インドアニリン系色素およびそれらの色素プレカーサーである。好ましい色素および色素プレカーサーの具体例を以下に示す。

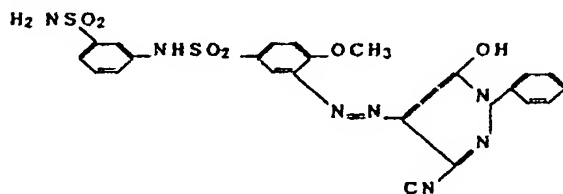
D-1



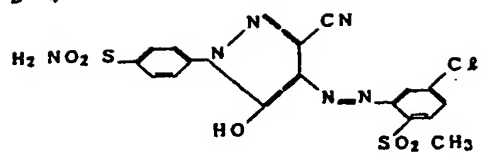
D-2



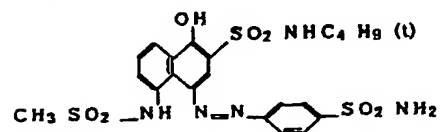
D-3



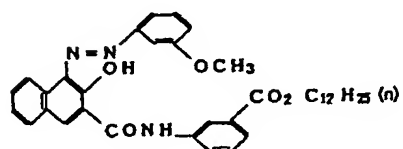
D-4



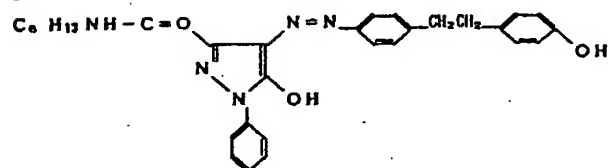
D-5



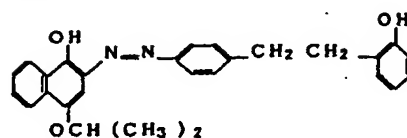
D-6



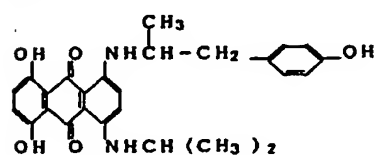
D-7



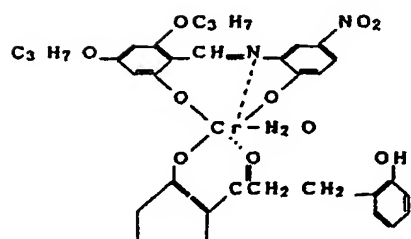
D-8



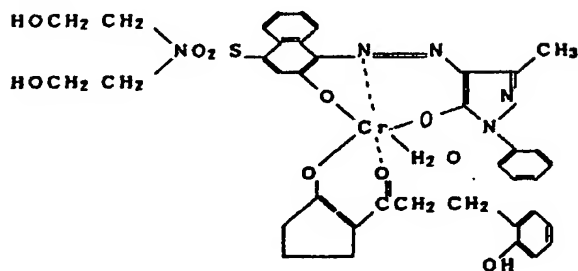
D-9



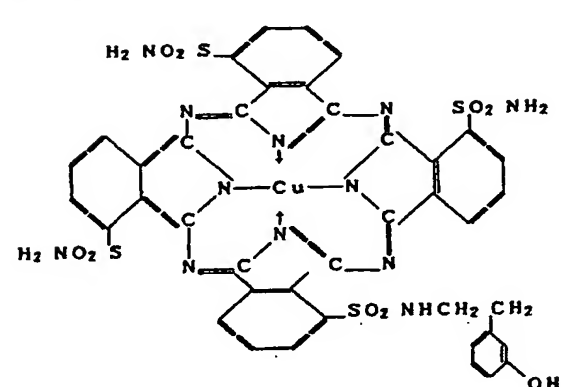
D-10



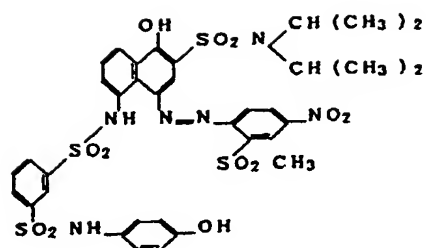
D-11



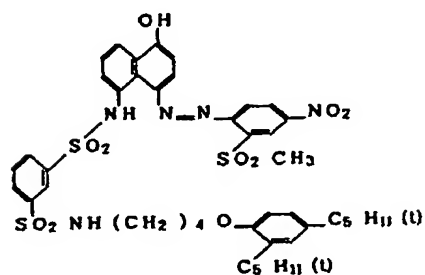
D-12



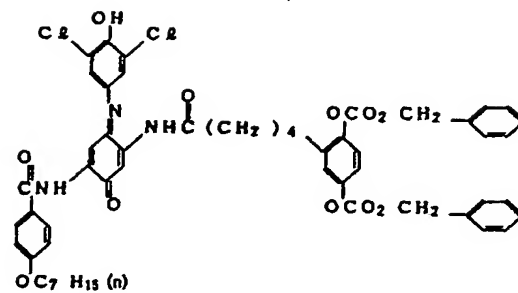
D-13



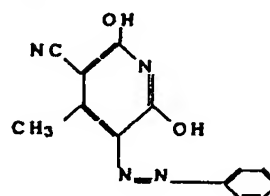
D-14



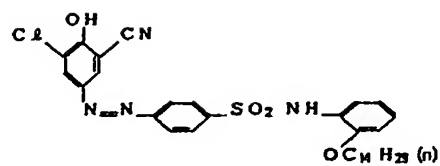
D-15



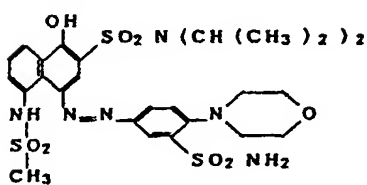
D-16



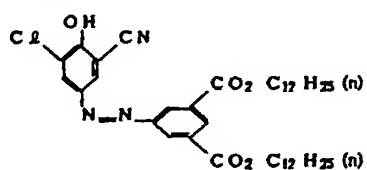
D-17



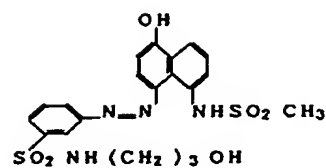
D-18



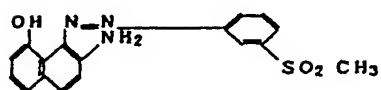
D-19



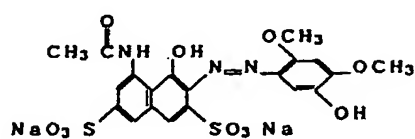
D-20



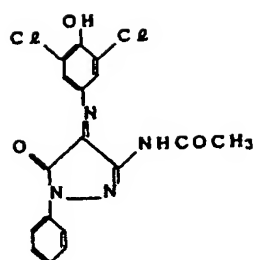
D-21



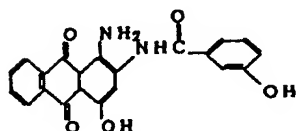
D-22



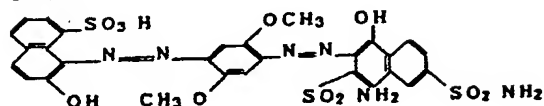
D-23



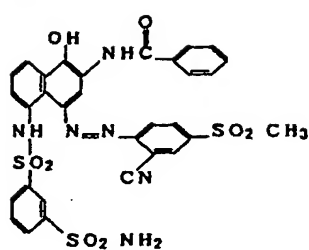
D-24



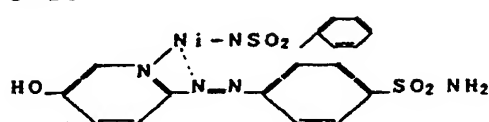
D-25



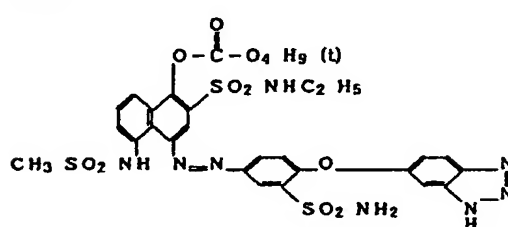
D-26



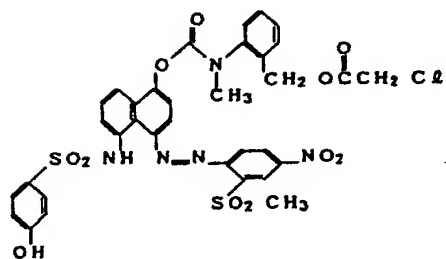
D-26



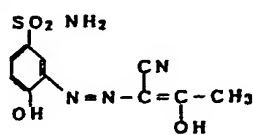
D-27



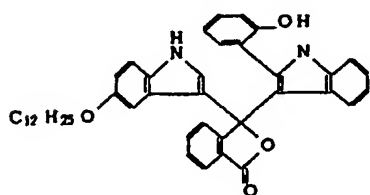
D-28



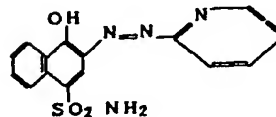
D-29



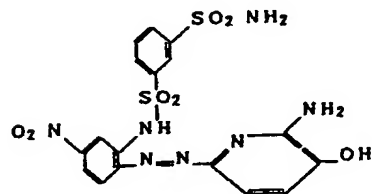
D-30



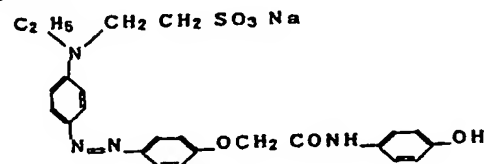
D-31



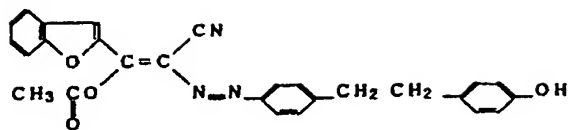
D-33



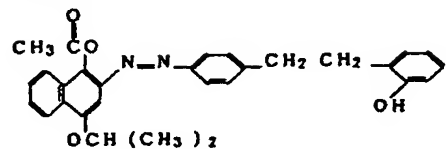
D-34



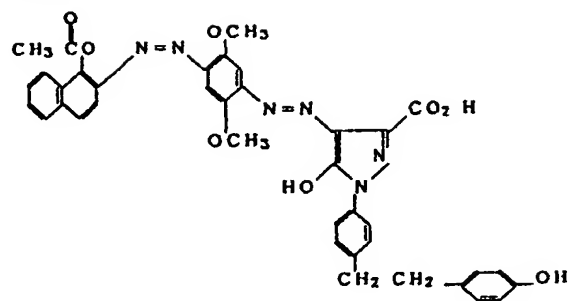
D-35



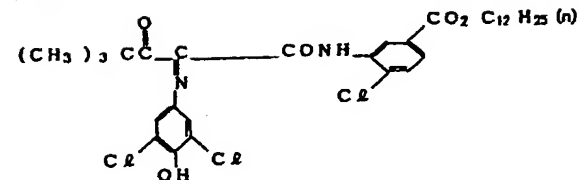
D-36



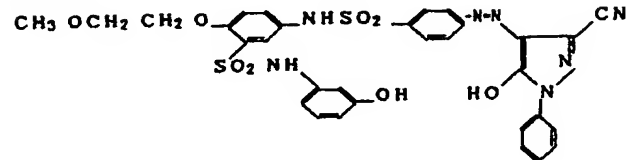
D-37



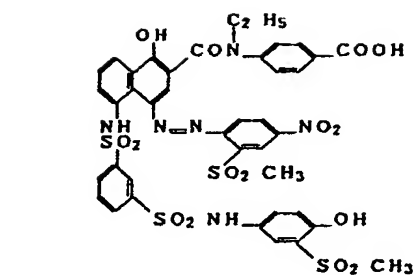
D-38



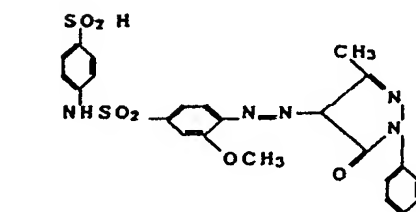
D-39



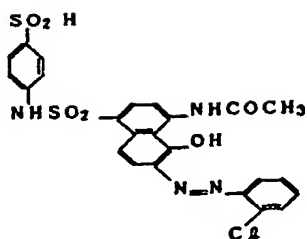
D-40



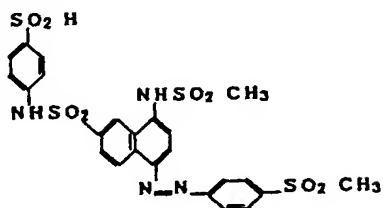
D-41



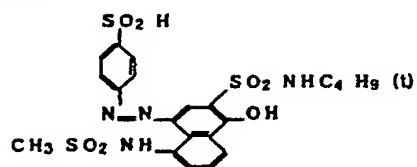
D-42



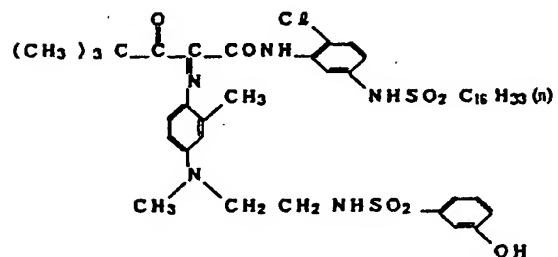
D-43



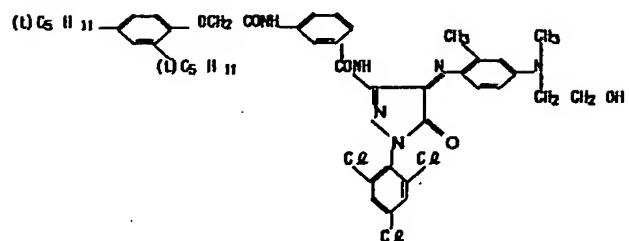
D-44



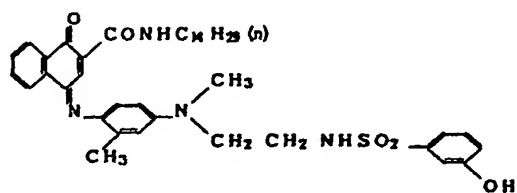
D-45



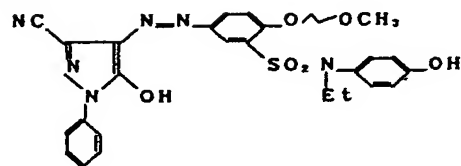
D-46



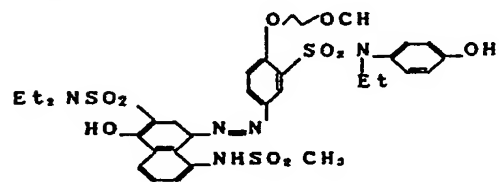
D-47



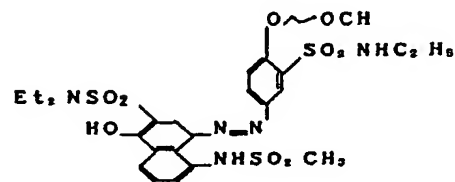
D-48



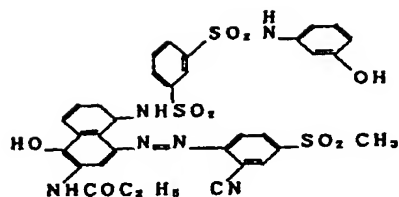
D-49



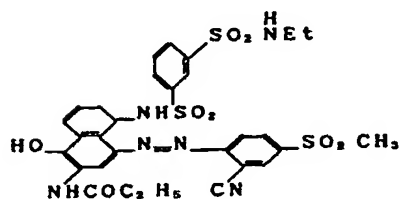
D-50



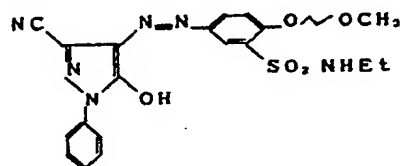
D-51



D-52



D-53



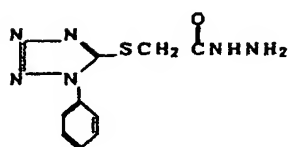
PUGがハロゲン化銀溶剤である場合の例としては、特開昭60-163042号、米国特許第4,003,910号、米国特許第4,378,424号等に記載されたメソイオン化合物、特開昭57-202631号等に記載されたアミノ基を置換基として有するメルカプトアゾール類もしくはアゾールチオン類などがあり、より具体的には特開昭60-71768号に記載されているものを挙げることができる。

PUGが造核剤である場合の例としては特開昭59-170840号に記載のあるカブラーより放出される離脱基の部分が挙げられる。

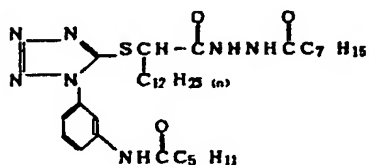
その他PUGについては特開昭60-71768号、米国特許第4,248,962号等の記載を参考にできる。

以下に本発明の化合物の具体例を列記するが、本発明はこれに限られるものではない。

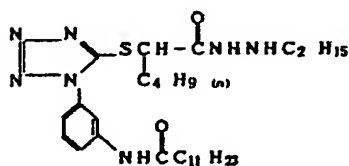
1



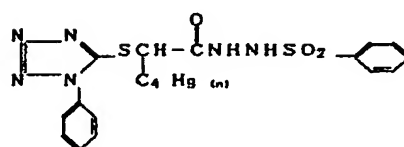
2



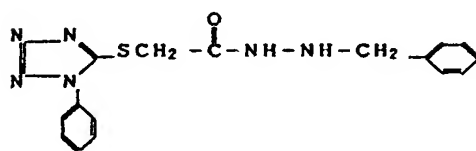
3



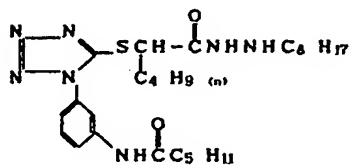
4



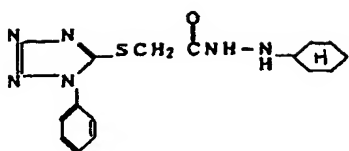
5



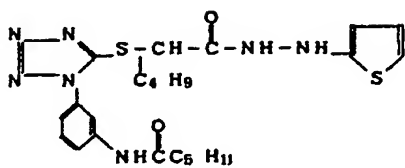
6



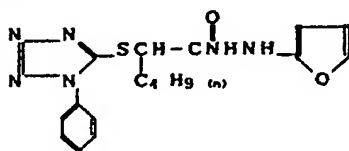
7



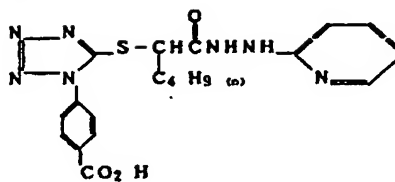
8



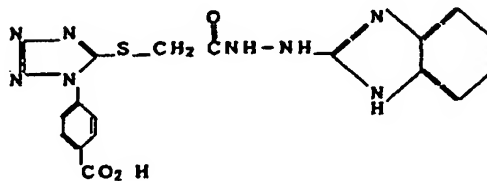
9



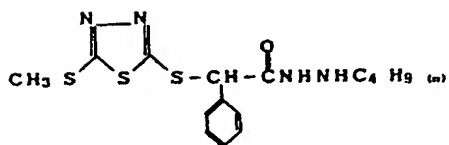
10



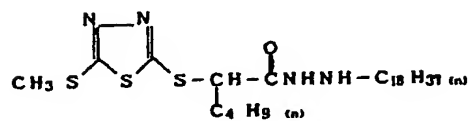
11



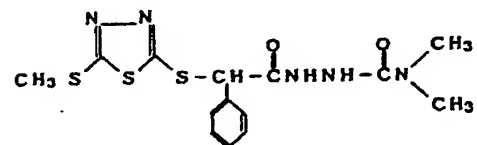
12



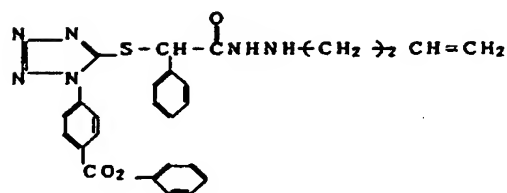
13



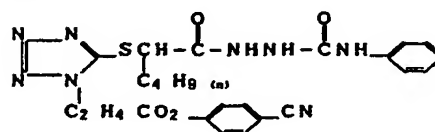
14



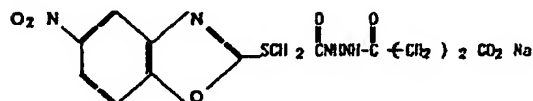
15

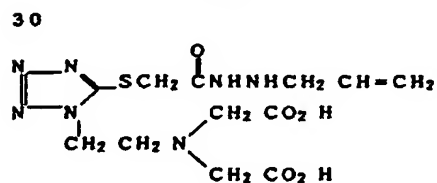
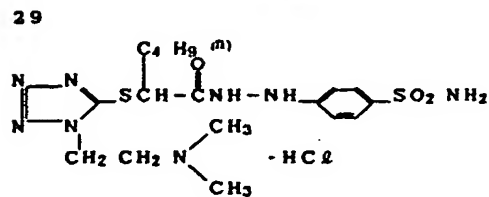
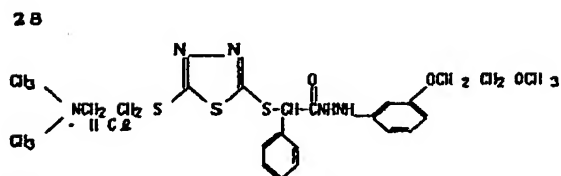
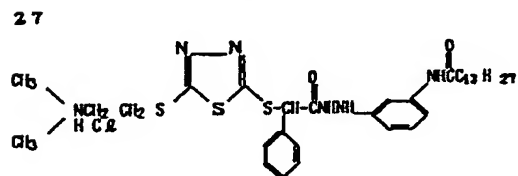
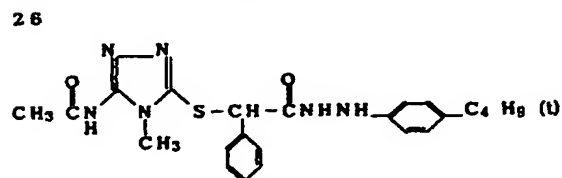
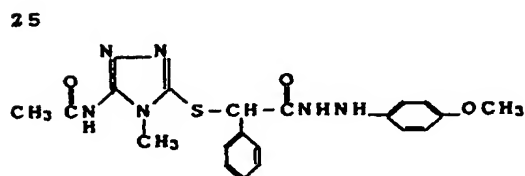
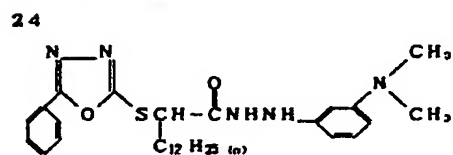
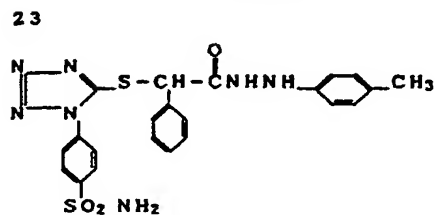
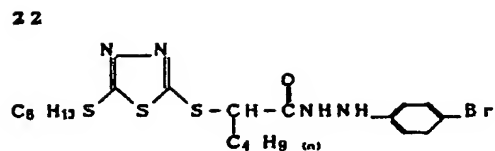
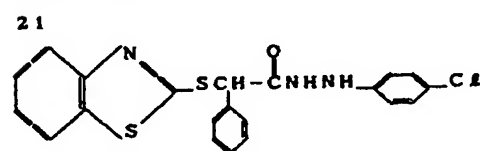
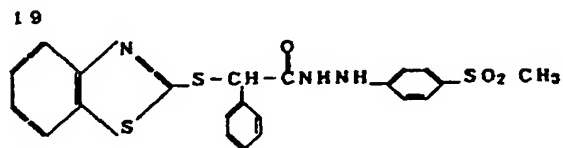
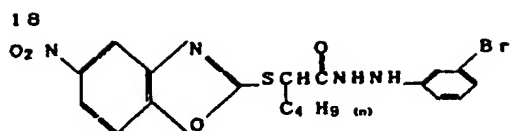


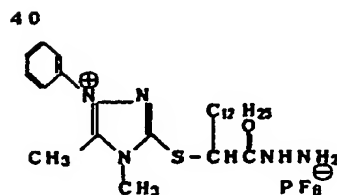
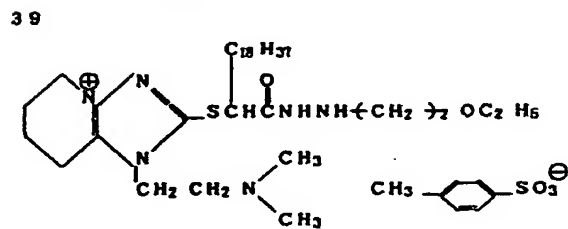
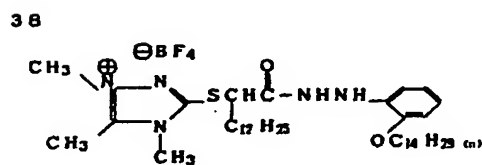
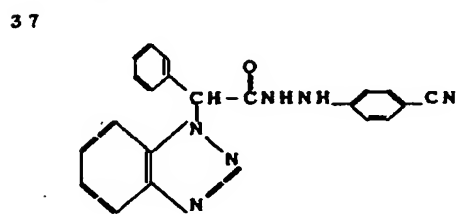
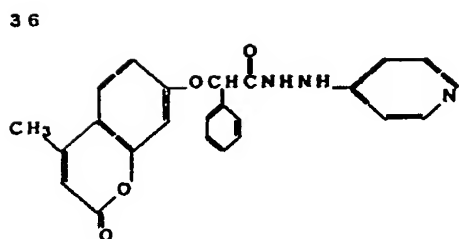
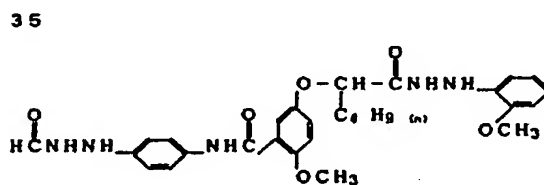
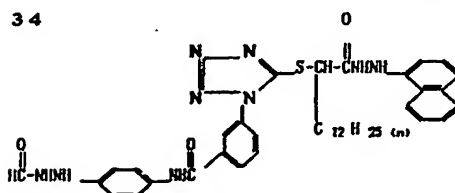
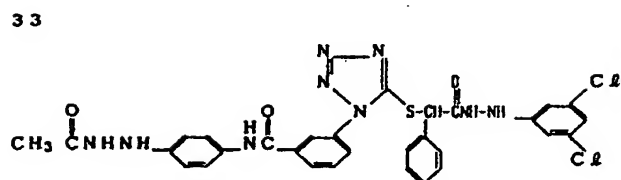
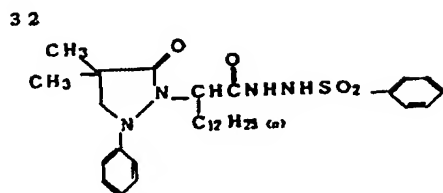
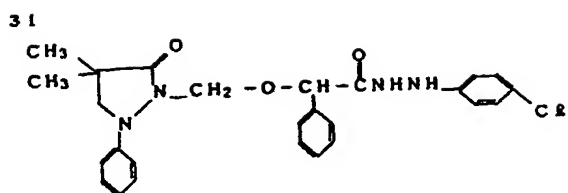
16

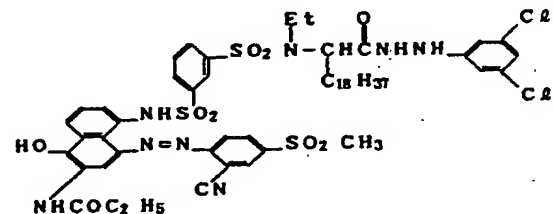
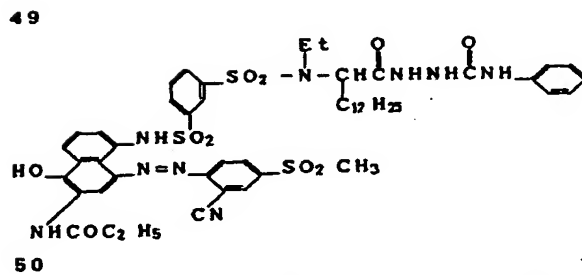
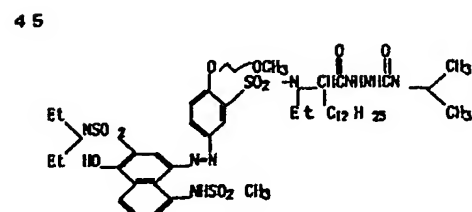
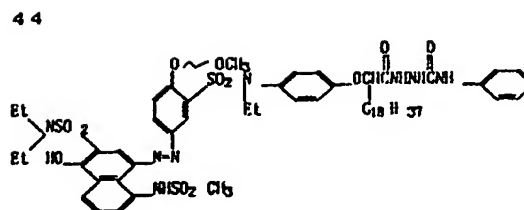
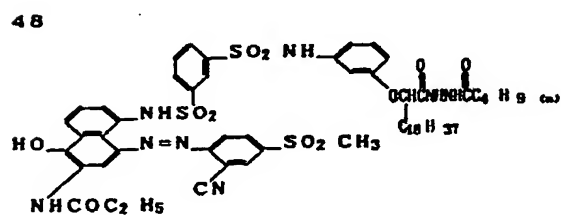
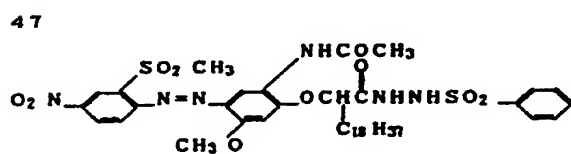
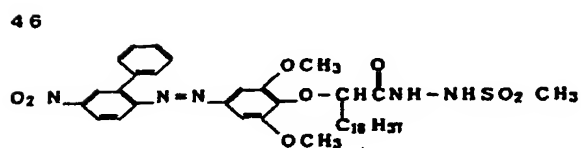
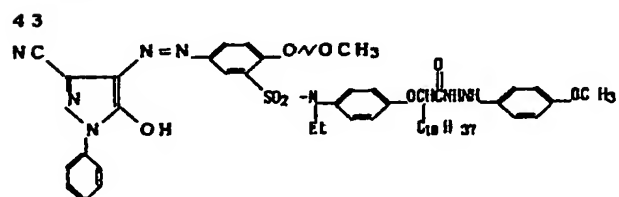
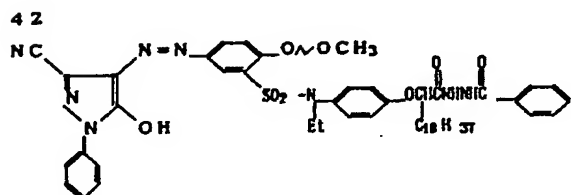
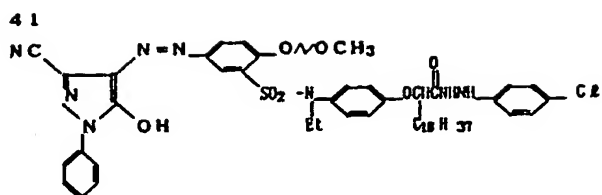


17

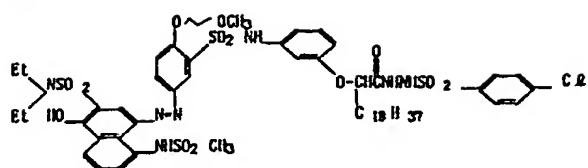




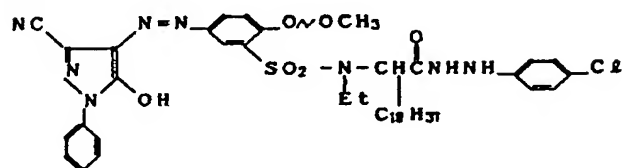




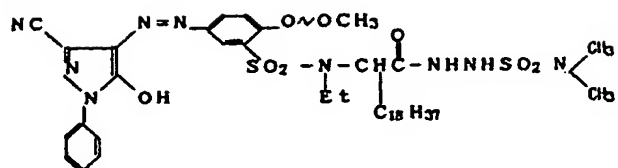
51



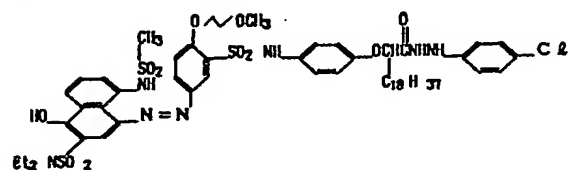
52



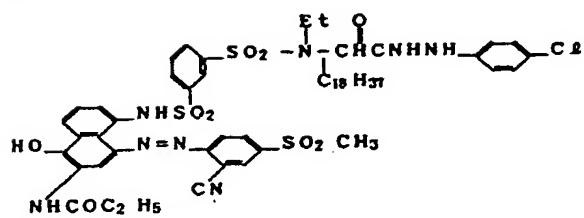
53



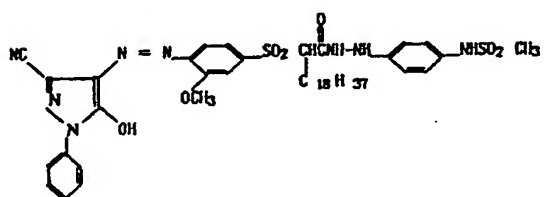
54



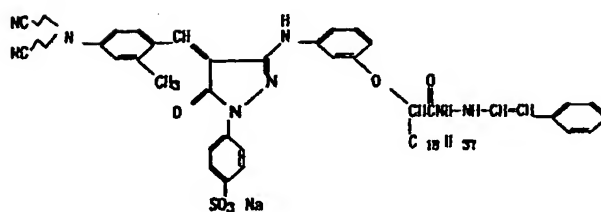
55



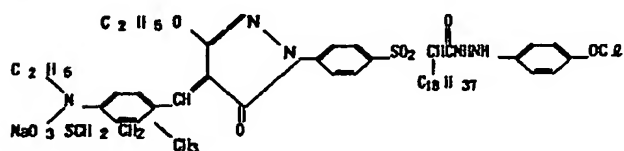
56

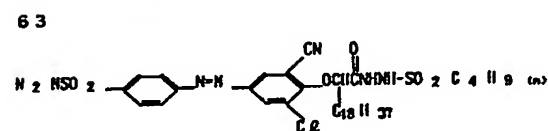
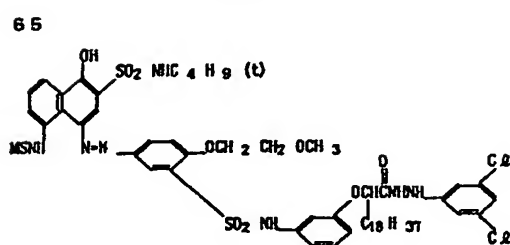
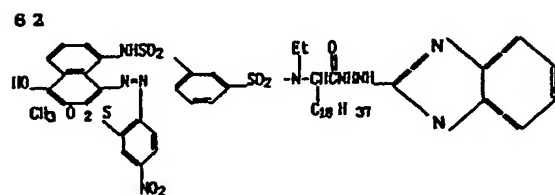
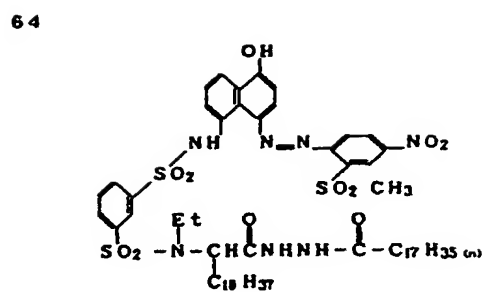
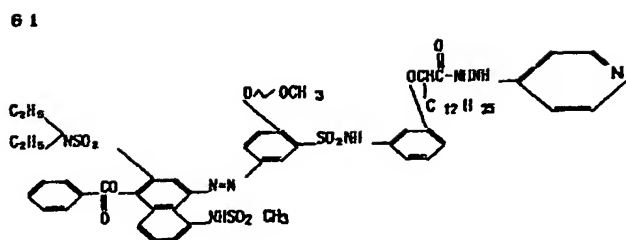
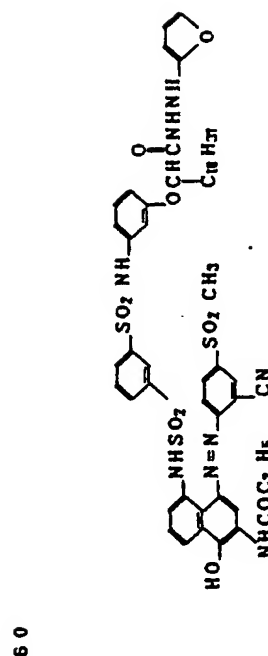
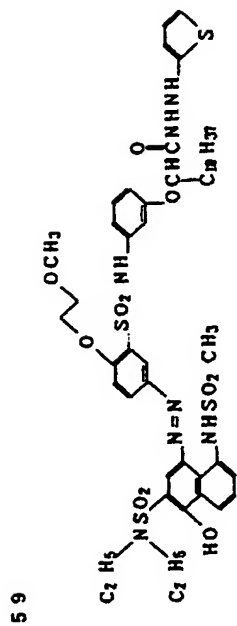


57

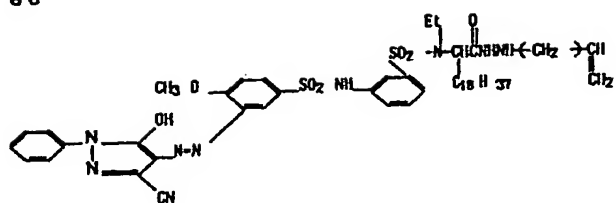


58

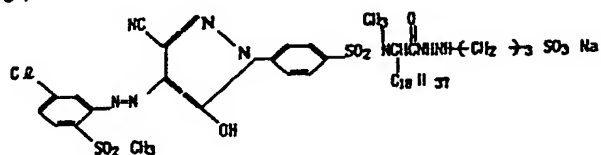




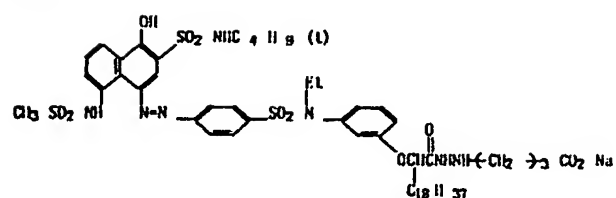
66



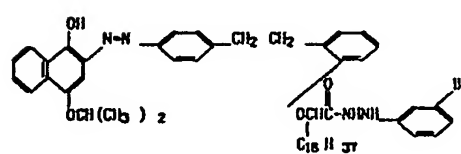
67



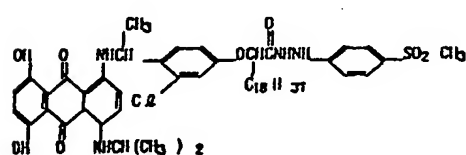
68



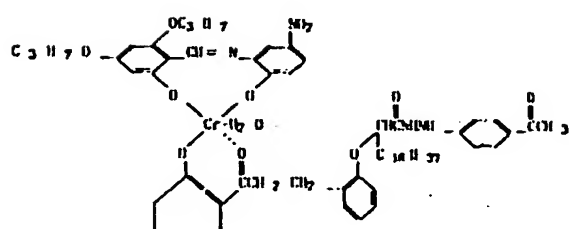
69



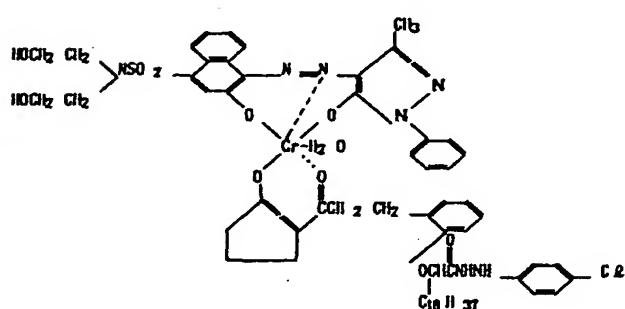
70



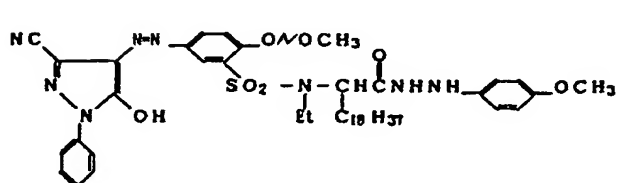
71



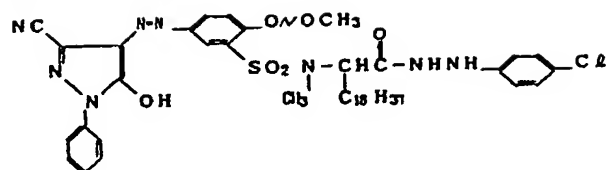
72



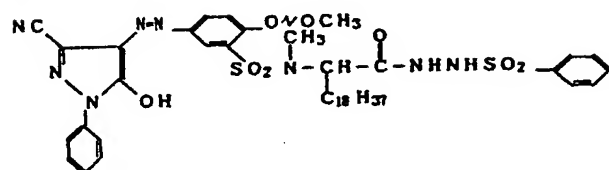
73



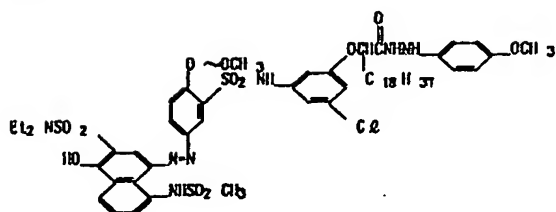
74



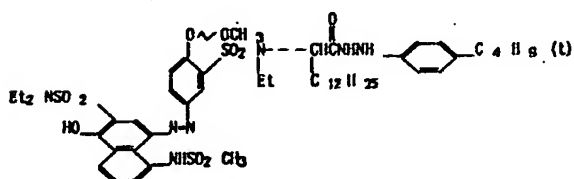
75



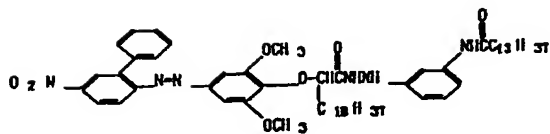
76



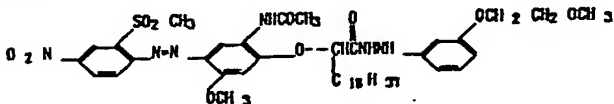
77



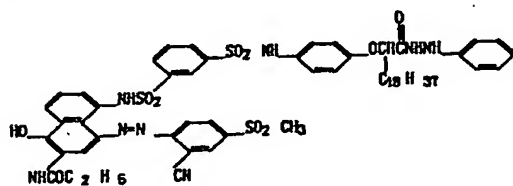
78



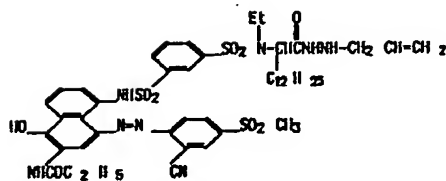
79



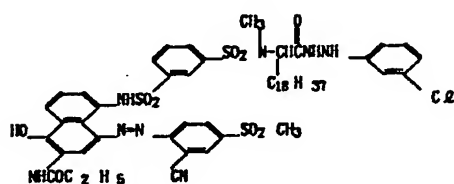
80



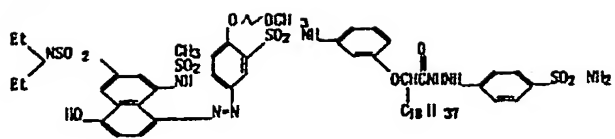
81



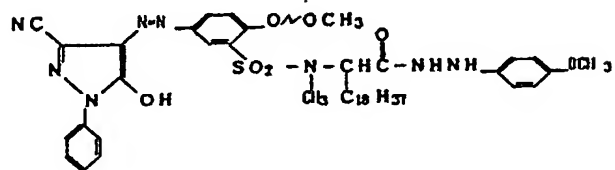
82



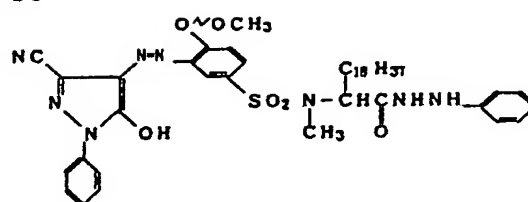
83



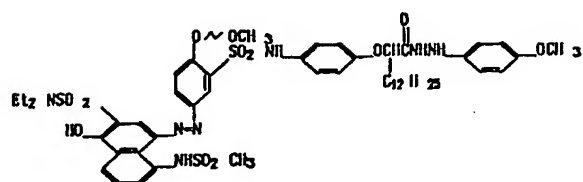
84



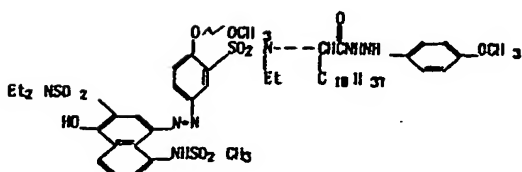
85



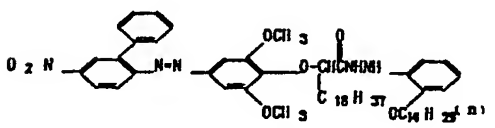
86



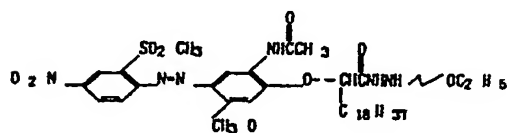
87



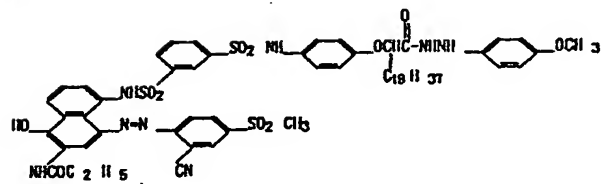
88



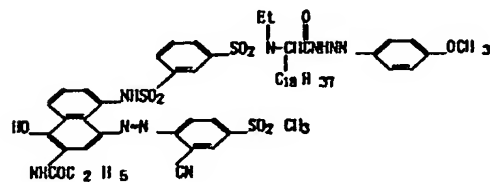
89



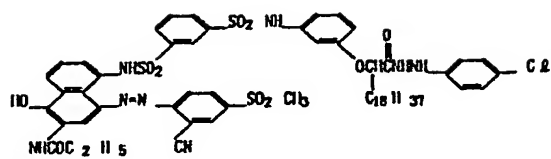
90



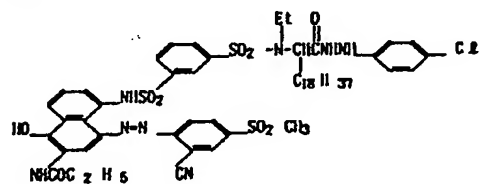
91



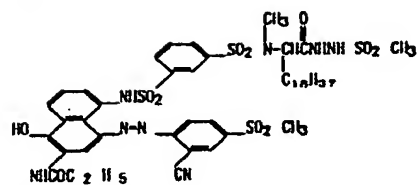
92



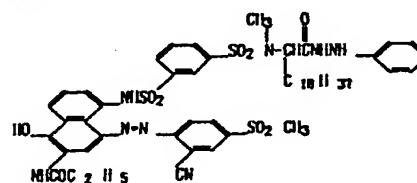
93



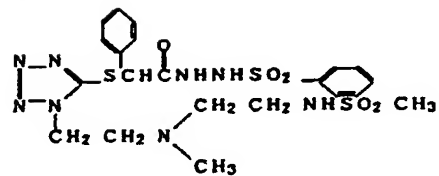
94



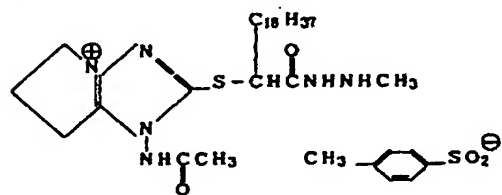
95



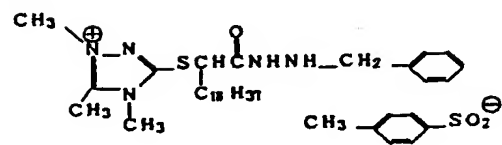
96



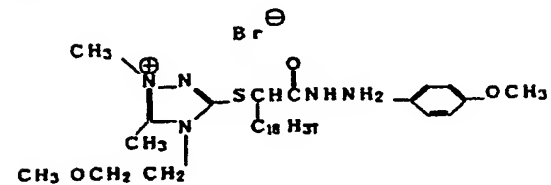
97



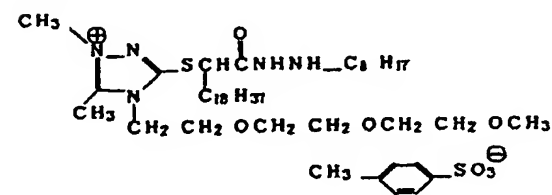
98

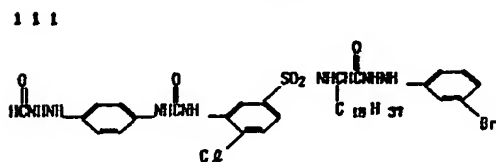
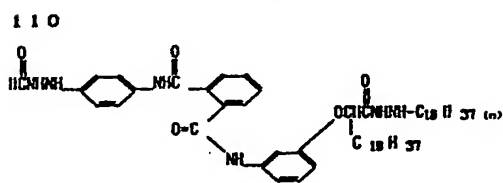
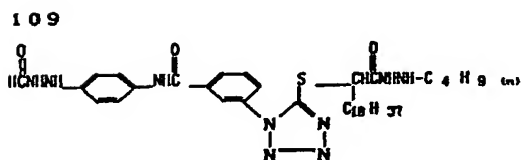
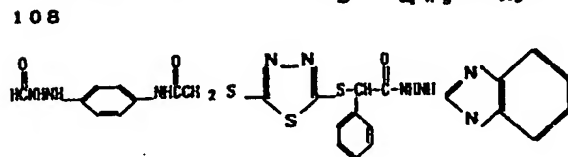
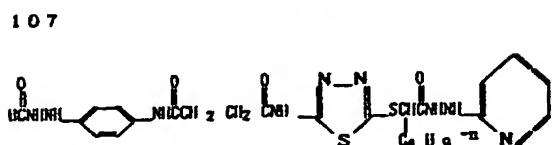
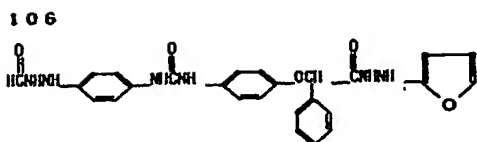
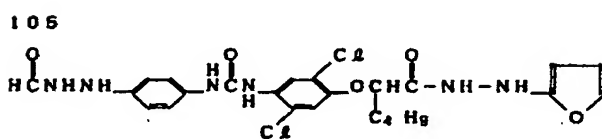
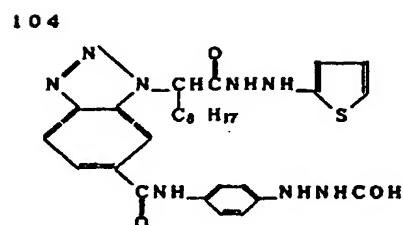
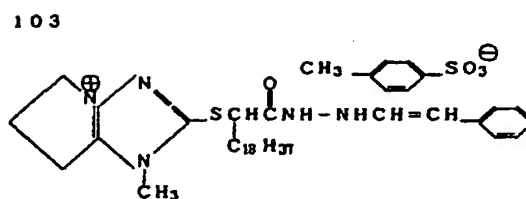
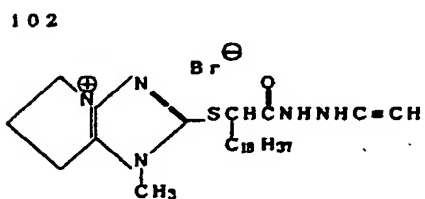
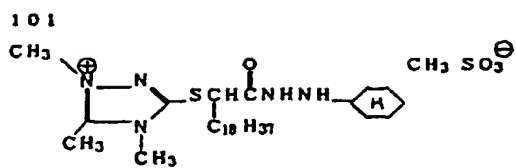


99

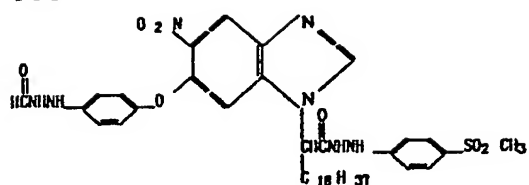


100

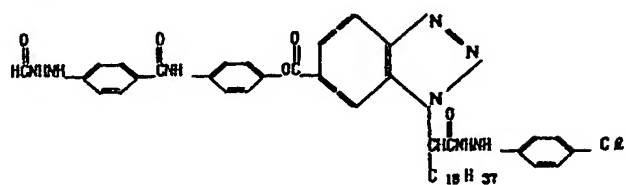




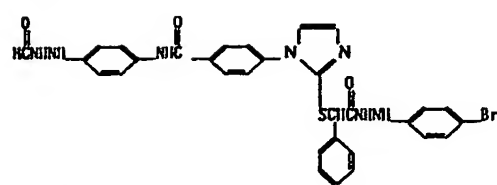
112



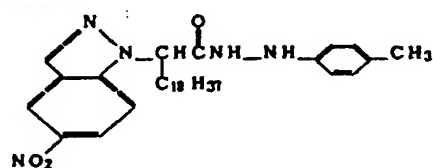
113



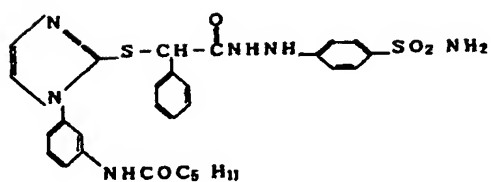
114



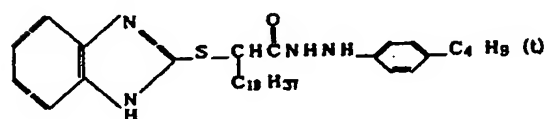
115



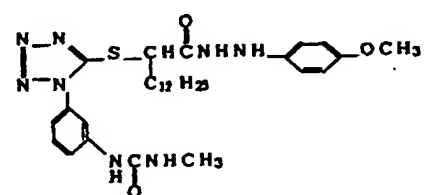
116



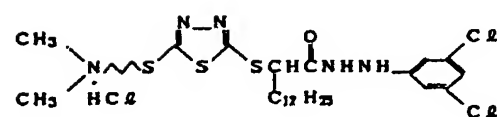
117



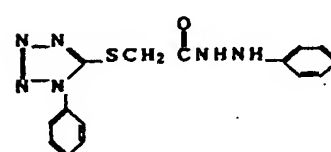
118



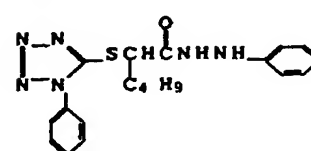
119



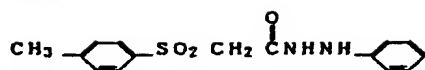
120



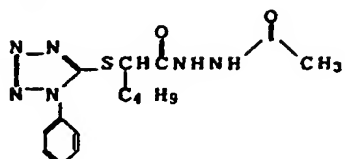
121



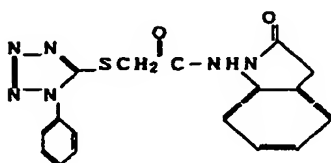
122



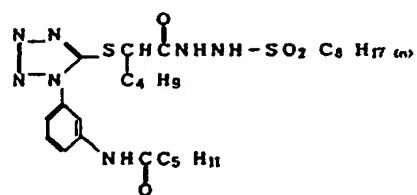
123



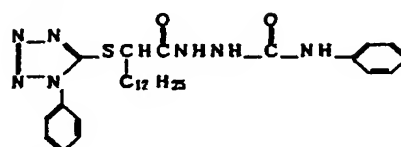
124



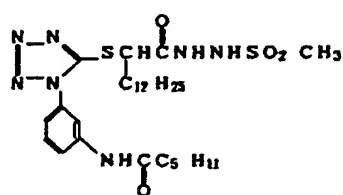
125



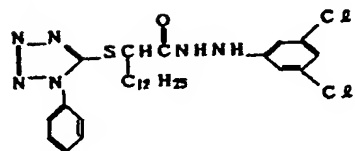
126



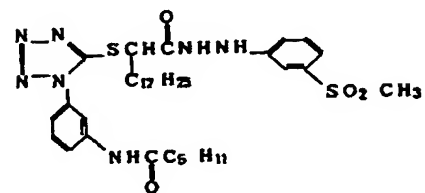
127



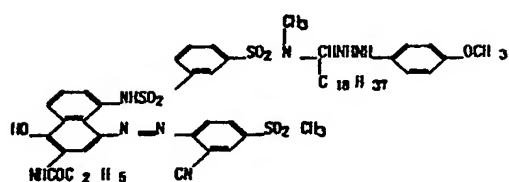
128



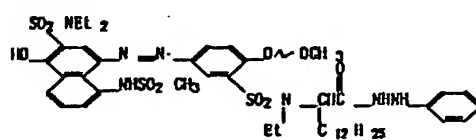
129



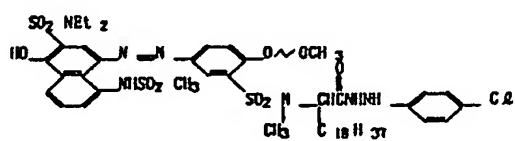
130



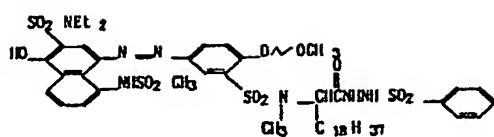
131



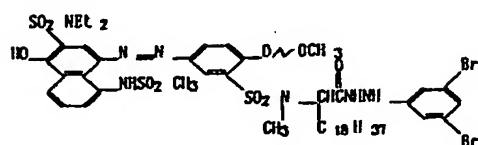
132



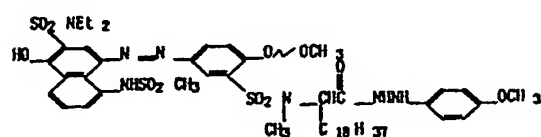
133



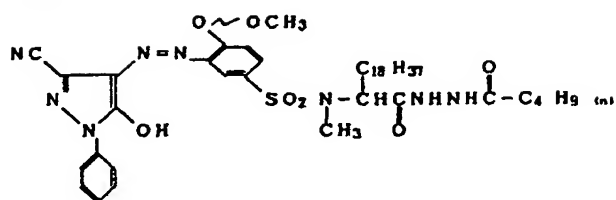
134



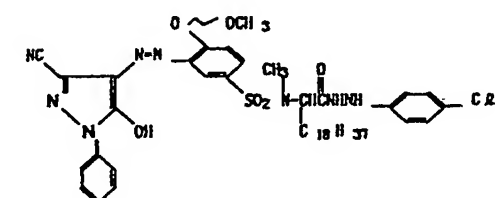
135



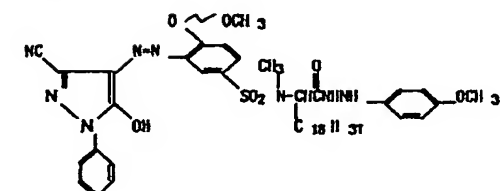
136



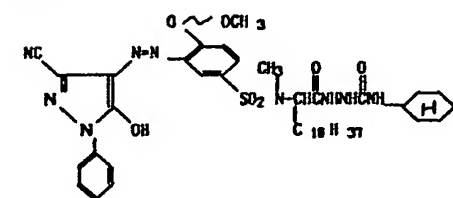
137



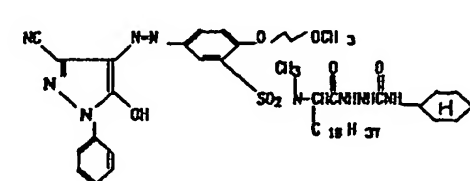
138



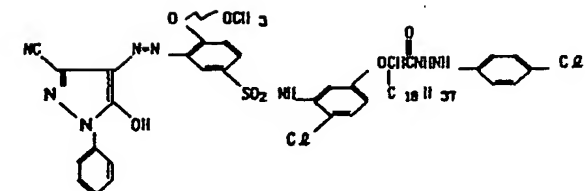
139



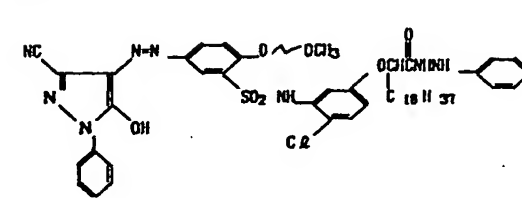
140



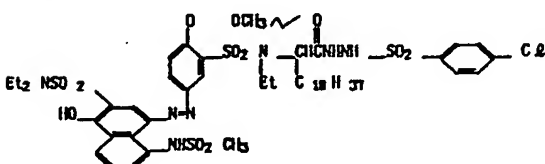
141



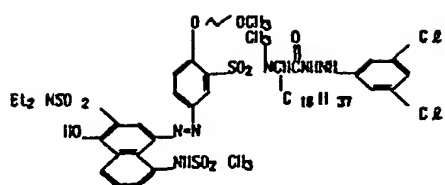
142



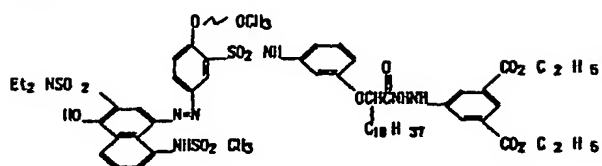
143



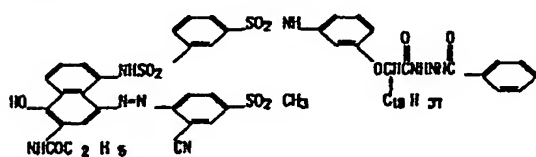
144



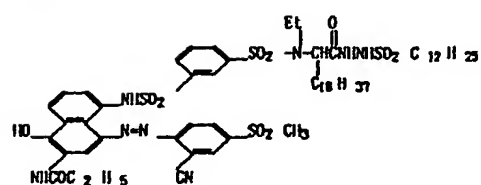
145



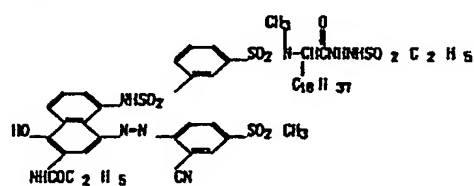
146



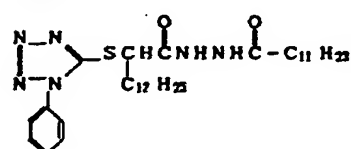
147



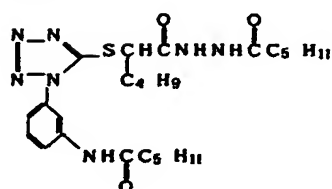
148



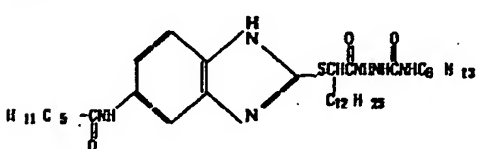
149



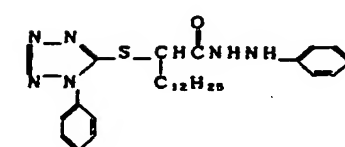
150



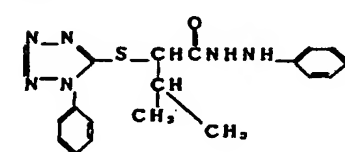
151



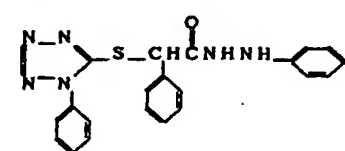
152



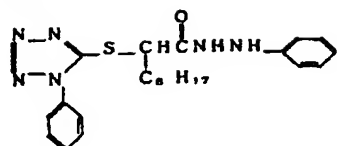
153



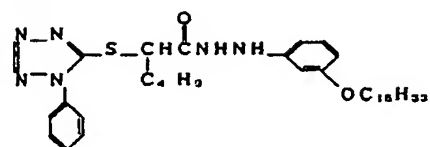
154



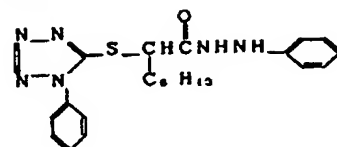
155



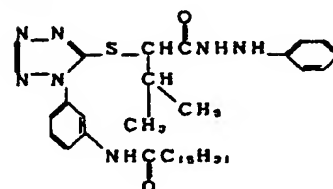
159



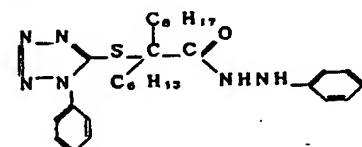
156



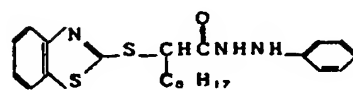
160



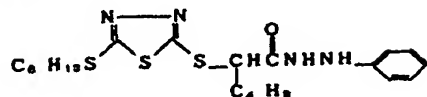
157



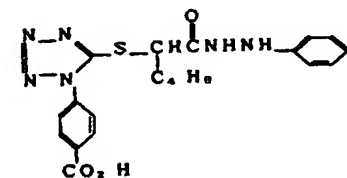
161



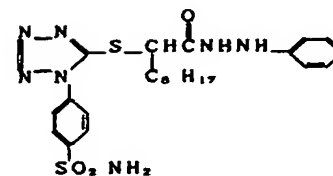
158



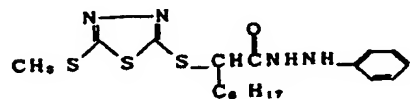
162



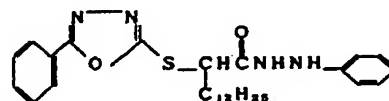
165



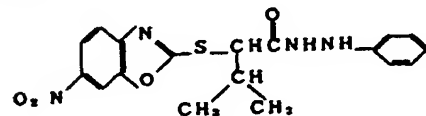
163



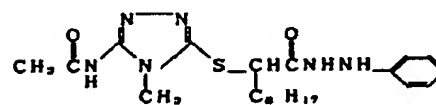
168



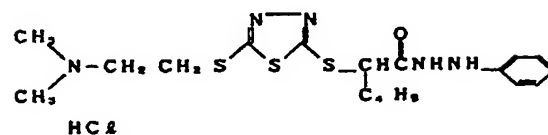
164



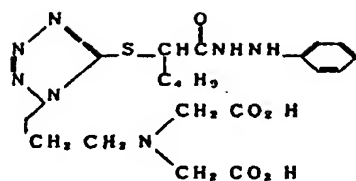
167



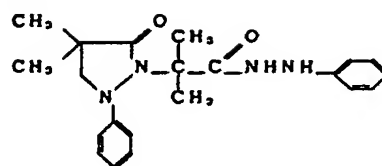
168



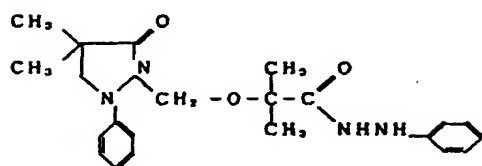
169



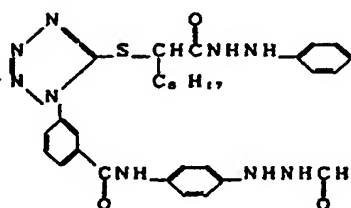
172



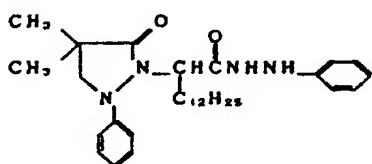
170



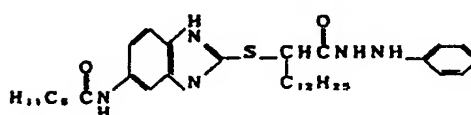
173



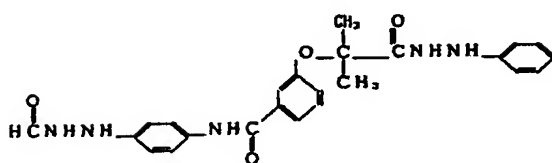
171



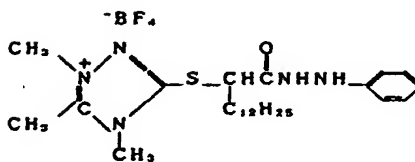
174



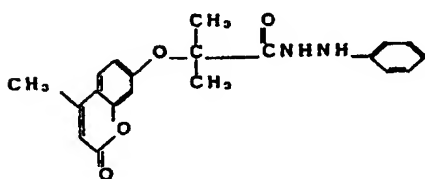
175



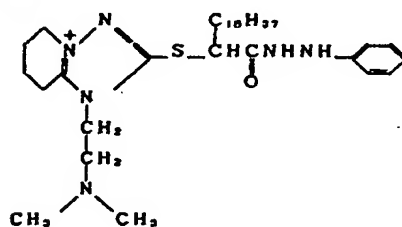
178



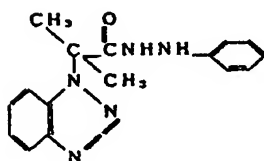
176



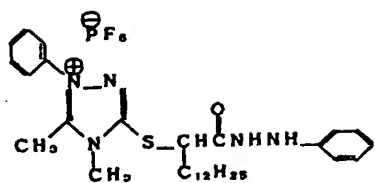
179



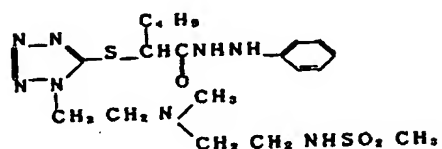
177



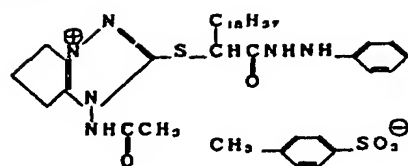
180



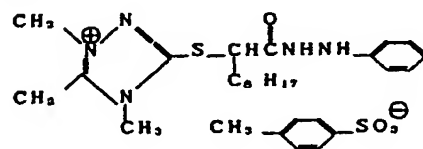
181



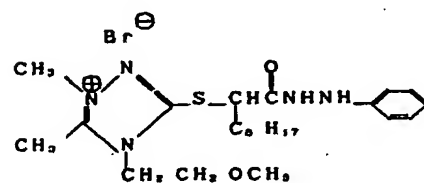
182



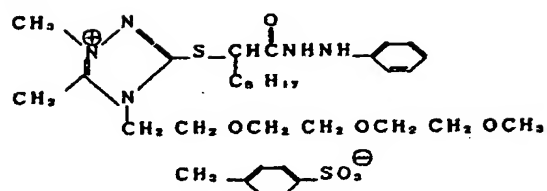
183



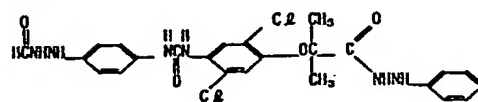
184



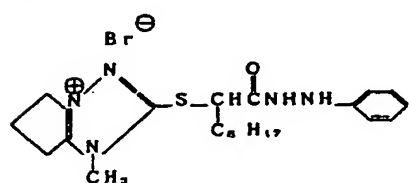
185



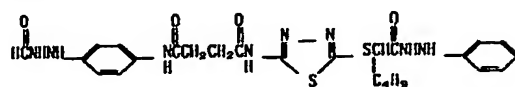
188



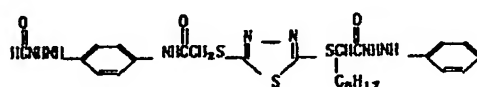
186



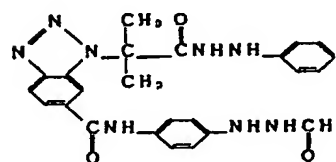
189



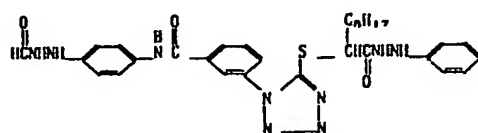
190



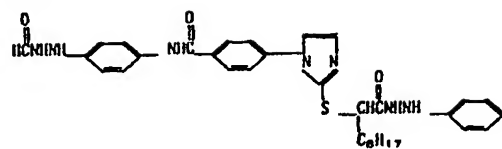
187



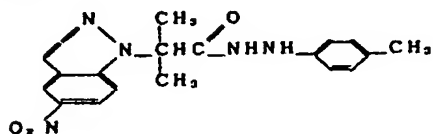
191



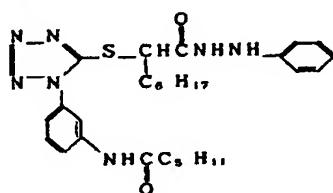
192



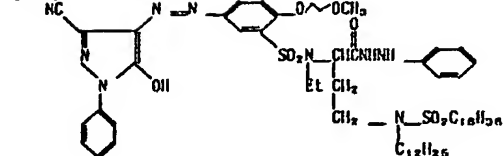
193



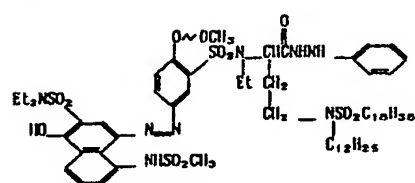
194



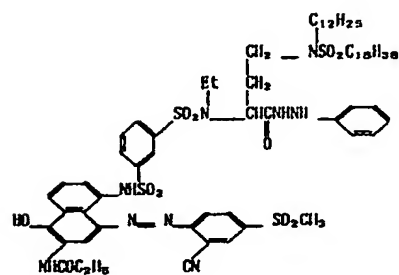
195



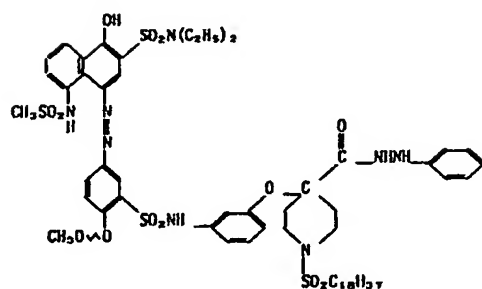
196



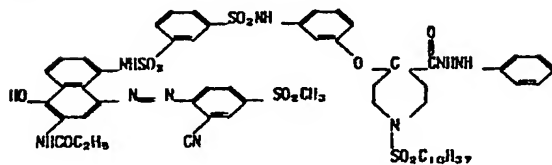
197



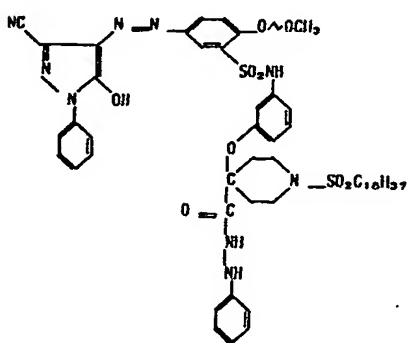
198



199



200



本発明者は、 α -位に写真的に有用な試薬を有するアセトヒドラジドの塩基性分解反応及び酸化還元反応の研究を行った。その結果本発明の化合物は、写真性有用試薬と本発明化合物の一般式(I)に示す $R^1 \sim R^5$ の置換基を適切に選択することにより、写真系の様々な用途に充分に対応できる極めて有用な素材であることを確認することが出来た。すなわち安価な原料から容易に合成できること、置換基の種類で塩基性分解速度が大きく変えられること、写真系で用いられる一般的な還元剤の酸化体によりすみやかにクロス酸化されること、そしてその酸化体も塩基で定量的に分解し、写真的に不活性な化合物を与えること、さらに開裂する放出基と母核の結合は窒素-炭素、酸素-炭素、硫黄-炭素、ハロゲン原子-炭素のいずれも可能であることを見出した。

本発明における炭素-ヘテロ原子結合の開裂反応の詳細な機構は現在のところ不明であるが、本発明者らはテトラヘドロン レター ス

(Tetrahedron Letters) Vol. 22 (1981) 417頁に記載された一連の反応に類似の機構で進行するものと推定している。

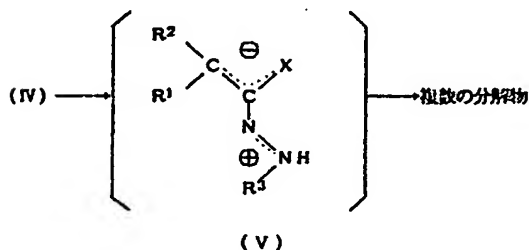
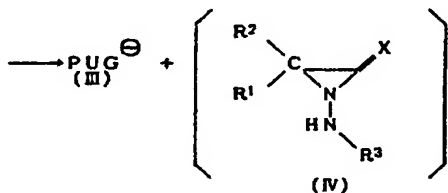
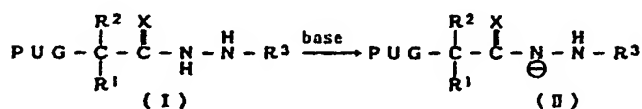
即ち、本発明の化合物は塩基性条件下でヒドラジドの α 位の窒素のプロトンが解離し、離脱基の放出と同時にアセチルジアゼンを形成し、さらにこれは塩基によってカルボン酸とジアゼンに分解する。一方酸化されると離脱基を α 位にもつアセチルジアゼンとなりこれは同様に α -位に離脱基の置換したカルボン酸とジアゼンになる。

ここで離脱基として色素を、離脱基の置換した炭素に耐光散基を接続すればこの化合物はポジ型の色像形成化合物として利用できる。

本発明の一般式(I)で表わされるブロックされた写真試薬からのPUGの放出および非放出(すなわち逆像様放出機構)については下記のように推定している(スキーム1)。

スキーム1 ($t=0$, $R^4 = R^5 = H$ の場合を示す)

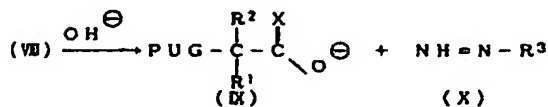
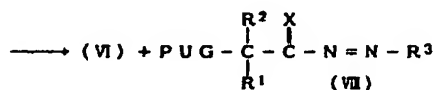
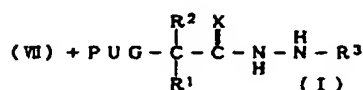
<未露光部>



<露光部>



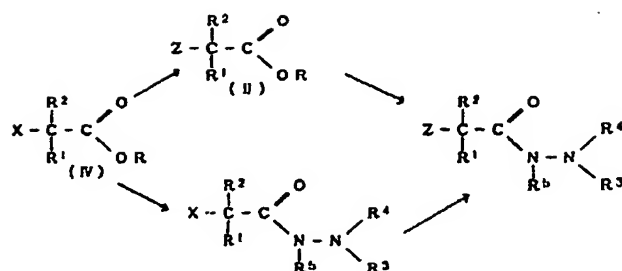
(VI) (VII)



(但し $R^1 \sim R^3$, XおよびPUGは一般式(I)で示したものと同義である。)

露光部における本発明の化合物 (I) のクロス酸化還元反応速度は十分に大きく、さらに我々は未露光部の PUG の離脱速度が PUG を含めたすべての置換基により大きく変えることができるを見出したので、写真感光材料の種々の用途に対し適切な置換基を選ぶことにより、PUG の放出・非放出の良いバランスが実現でき、高 S/N 比を発揮させた効果が期待できる。

本発明の一般式 (I) で示される化合物の合成法は極めて容易であることが特徴である。出発原料はカブラーの合成中間体として安価に得られる α-位にハロゲン原子 (X-) の置換したカルボン酸もしくはそのエステル (IV) であり、写真的な有用基 (Z-) の (IV) の反応性の程度と (III) の安定性の程度に応じて、ハロゲンの Z への変換とエステルのヒドラジドへの変換の優先順位が決められる。



次に本発明の内容をさらに詳細に説明するために以下に代表的な合成例を示す。

合成例 1

1-フェニルテトラゾリル-2-チオアセトヒドラジド (例示化合物 1) の合成

1-1. メチル 1-フェニルテトラゾリル-2-チオアセテートの合成

メチルプロモアセタート 9.5 ml とアセトニトリル 30 ml を混合し、これに 2-メルカプト-1-フェニルテトラゾール 17.8 g を加えた。さらに水冷下ピリジン 8.1 ml を徐々に添加すると終了付近で白色結晶が析出した。これを減圧ろ過し水で洗浄した。

収量 24.6 g 収率 98%

1-2. 例示化合物 1 の合成

80% 飽水ヒドラジン 10 ml と DMF 10 ml を混合しこれに化合物 (1-1) 4 g を DMF 10 ml に溶解した液を室温下、添加した。

5 分程で白色結晶が析出した。この懸濁液を 150 ml の水中に注ぎ、減圧ろ過、水洗し得

られた白色結晶をイソプロパノールから再結晶した。

収量 3.2 g 収率 80% 融点 160-161℃

合成例 2

N-(1-フェニルテトラゾリル-2-チオアセチル)-N'-フェニルヒドラジン (例示化合物 120) の合成

2-1. N-クロロアセチル-N'-フェニルヒドラジンの合成

フェニルヒドラジン 56.4 ml、ピリジン 48 ml、アセトニトリル 500 ml を混合し、水-メタノール浴中で -10℃ に冷却した。これにクロロアセチルクロリド 48 ml とアセトニトリル 100 ml の混合液を -5℃ 以下 2 時間で添加した。さらに 2 時間水冷下攪拌し氷水中に注ぎ、析出した結晶を減圧ろ過、水洗した。

収量 53.5 g 収率 (51%)

2-2. 例示化合物 120 の合成

化合物 (2-1) 18.4 g、2-メルカプ

ト-1-フェニルテトラゾール17.8g、アセトニトリル200mlの混合物に室温下ピリジン8.1mlを添加した。さらに2時間攪拌した後これを水中に注ぎ、得られた結晶を減圧濾過、水洗しイソプロパノールとDMFの混合溶媒(3:1)から再結晶した。

収量17.1g 収率54% 融点173-4℃

合成例3

N-(p-トルエンスルホニルアセチル)-N'-フェニルヒドラジン(例示化合物122)

化合物(2-1)4.61g、p-トルエンスルホン酸ナトリウム2水塩5.35g、DMF20mlの混合物を水浴中70℃で30分加熱した後冷却し、水中に注いだ。

減圧濾過、水洗し得られた結晶をイソプロパノールとn-ヘキサンの混合溶媒(10:1)から再結晶した。

収量30.6g 収率40% 融点166℃

浴を除き2時間後水中に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。これを芒硝で乾燥し、シリカクロマトグラフィーで精製した。

収量6.8g 収率59% 融点127-8℃

本発明の化合物は写真的に有用な基を逆画像様に(すなわちハロゲン化銀の現像に逆対応して)すばやく、タイミングよく、かつ効率よく放出するので限らない用途が考えられるが、例えば、現像抑制物質を放出すれば、逆画像様に現像を抑制し、感度低下が小さい範囲でカブリを有効に低下させる作用、画像の調子の調節、色再現の向上等のD1R効果を示す。また拡散性あるいは非拡散性色素を放出すればカラー画像の形成も行なうことが出来る。

本発明の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層中、該乳剤層の上方、もしくは下方に設けられる親水性コロイド層中、またはその両層中に添加され所期の目的を達成する。本発明の一般式(I)の化合物を上記諸目的に使用する場合、

合成例4

N'-フェニル-N-(1-(1-フェニルテトラゾリル-2-チオ))ペンタンカルボヒドラジド(例示化合物121)の合成

4-1. 2-ブロモヘキサシルクロリドの合成
2-ブロモヘキササン酸155g、塩化チオニル150mlの混合物を油浴中4時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルを減圧留去した後続いて減圧蒸留を行ない、無色の液体を得た。

収量142.4g 収率84% b.p.95℃/30mmHg

4-2. 例示化合物121の合成

フェニルヒドラジン2.7ml、ピリジン2.5ml、アセトニトリル50mlを混合し、氷-メタノール浴中で-10℃に冷却した。これに化合物(4-1)4mlとアセトニトリル10mlの混合液を-5℃以下30分で添加した。さらに2時間氷冷下攪拌した後、2-メルカプト-1-フェニルテトラゾール5g、続いてピリジン2.5mlを徐々に添加した。氷

それぞれの目的に対応して適当なPUGを選択する必要があるが、さらにその添加量は、写真感光材料の種類や選択するPUGの性質によって異なってくる。一般に添加量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。

本発明の化合物は広範囲の量で使用できる。

好ましい使用量はPUGの種類によって異なる。例えばPUGが拡散性色素である場合には色素の吸光係数にもよるが、0.05ミリモル/㎡ \sim 5ミリモル/㎡、好ましくは0.1ミリモル/㎡ \sim 3ミリモル/㎡で使用される。現像抑制剤である場合にはハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル $\sim 1 \times 10^{-1}$ モル使用することが好ましく、特に好ましくは 1×10^{-3} モル $\sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲で使用することが好ましい。またPUGが現像促進剤ならびに造核剤の場合には上記現像抑制剤と同様の添加量が好ましい。PUGがハロゲン化銀溶剤である場合にはハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-3}

モル $\sim 1 \times 10^2$ モルの範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

本発明の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層、保護層、中間層、その他のいずれの層に添加してもよい。

本発明の化合物は、塩基性雰囲気下で写真的に有用な基もしくはその前駆体を放出する。

しかしながら酸化剤により酸化された本発明の化合物は塩基性雰囲気下別経路を至る分解反応が進行し、実質的に写真的な有用基は放出されない。従って還元性物質を画像状に酸化体に変えれば、その酸化体により、本発明の化合物がクロス酸化されて先述のように写真的有用基は実質的に放出されず、クロス酸化の起こらなかった部分すなわち逆画像状に写真的に有用な基もしくはその前駆体を放出させることができる。

この様に本発明の化合物の酸化体への変換は、還元性物質のハロゲン化銀との直接反応に

より生成する酸化体とのクロス酸化により行なうこともできるが、露光されたハロゲン化銀との直接反応も可能である。

本発明における還元性物質としては、露光されたハロゲン化銀を還元し、本発明の化合物とクロス酸化するものであればどのようなものでも使用できるが好ましくはハイドロキノン類、3-ピラゾリドン類、アミノフェノール類、カテコール類、p-フェニレンジアミン類、アミノナフトール類、カテコール類、p-フェニレンジアミン類、アミノナフトール類、レダクトン類等があげられる。

また、アルカリ条件下で加水分解し、上記のような還元性化合物を生成するプレカーサーを用いることもできる。

例えば、特開昭55-52055号、特公昭54-39727号、特開昭57-135949号などに開示されている。

より好ましい還元性化合物として具体的には下記の化合物をあげることができる。

3-ピラゾリドン類、例えば 1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-m-トリル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ビス-(ヒドロキシメチル)-3-ピラゾリドン、1, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、4-メチル-3-ピラゾリドン、4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-(3-クロロフェニル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-クロロフェニル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-トリル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(2-トリル)-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-(4-トリル)-3-ピラゾリドン、1-(3-トリル)-3-ピラゾリドン、1-(3-トリル)-4, 4-ジメチル-

3-ピラゾリドン、1-(2-トリフルオロエチル)-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、5-メチル-3-ピラゾリドン、1, 5-ジフェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ステアロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ラウロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ビス-(ラウロイルオキシメチル)-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-3-アセトキシピラゾリドン；ハイドロキノン類、例えばハイドロキノン、トルハイドロキノン、2, 6-ジメチルハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、t-オクチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-オクチルハイドロキノン、ペンタデシルハイドロキノン、5-ペンタデシルハイドロキノン-2-スルホン酸ナトリウム、p-ベンゾイルオキシフェノール、2-メチル-4-ベンゾイル

オキシフェノール、2-ヒープチル-4-(4-クロロベンゾイルオキシ)フェノールなど；

アミノフェノール類、例えば4-アミノ-2, 6-ジクロロフェノール、4-アミノ-2, 6-ジブプロモフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノールサルフェート、4-アミノ-3-メチルフェノールサルフェート、4-アミノ-2, 6-ジクロロフェノールハイドロクロライド、p-アミノフェノール、p-メチルアミノフェノール、p-ジメチルアミノフェノール、p-ジブチルアミノフェノール、p-ビペリジノアミノフェノール、4-ジメチルアミノ-2, 6-ジメトキシフェノールなど；フェニレンジアミン類例えばN-メチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、4-ジエチルアミノ-2, 6-ジメトキシアニリンなど；レダクトン

光材料、カラーネガフィルム、カラーペーパー、カラーリバーサルその他のカラー感光材料、カラー拡散転写感光材料等）に用いることもできるし、また熱現像感光材料に用いることもできる。

コンベンショナルなハロゲン化銀感光材料に適用する場合、本発明の化合物を感光材料に内蔵し、必要に応じて、還元性化合物を現像液の形で供給する方式が好ましい。内蔵の場合は本発明の化合物1モルに対し還元性物質を液中濃度として0.001モル/ℓ～5モル/ℓ用いるのが好ましい。

一方、熱現像感光材料に適用する場合は、本発明の化合物および還元性物質は、好ましくは熱現像感光材料中に内蔵させられる。この場合の好ましい使用量は、本発明の化合物1モルに対し還元性物質が0.1モル～10モルである。

本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃化銀、あるいは塩臭化銀、塩沃

類、例えばビペリジノヘキソースレダクトン、ピロジノヘキソースレダクトンなど。

さらにリサーチディスクロージャー誌151号No15.1.08、米国特許第4,021,240号には、2, 6-ジクロロ-4-置換スルホンアミドフェノール、2, 6-ジブプロモ-4-置換スルホンアミドフェノール、特開昭59-116740号にはp-(N, N-ジアシルアミノフェノール)スルファミンなどが記載され、有用である。上記のフェノール系還元剤に加え、ナフトール系還元剤、たとえば、4-アミノナフトール誘導体および4-置換スルホンアミドナフトール誘導体も有用である。

これらの還元性物質もしくはその前駆体は、単独でも2種類以上組合わせても用いることができる。

本発明の一般式(I)の化合物は、常温付近で現像液を使用して現像されるいわゆるコンベンショナルなハロゲン化銀感光材料(例えばXレイフィルム、リスフィルムその他の白黒感

化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。粒子内部のハロゲン組成が均一であってもよく、表面と内部で組成の異なった多重構造であってもよい(特開昭57-154232号、同58-108533号、同59-48755号、同59-52237号、米国特許第4,433,048号および欧州特許第100,984号)。また、粒子の厚みが、0.5μm以下、径は少なくとも0.6μmで、平均アスペクト比が5以上の平板粒子(米国特許第4,414,310号、同第4,435,499号および西独公開特許(OLS)第3,241,646A1等)、あるいは粒子サイズ分布が均一に近い単分散剤(特開昭57-178235号、同58-100846号、同58-14829号、国際公開83/02338A1号、欧州特許第64,412A3および同第83,377A1等)も本発明に使用し得る。晶癖、ハロゲン組成、粒子サイズ、粒子サイズ分布などが異なった2種以上のハロゲン

化銀を併用してもよい。粒子サイズの異なる2種以上の単分散乳剤を混合して、階調を調節することもできる。

本発明で使用するハロゲン化銀の粒子サイズは、平均粒径が0.001 μ mから10 μ mのものが好ましく、0.001 μ mから5 μ mのものはさらに好ましい。これらのハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法、またはアンモニア法のいずれで調製してもよく、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩との反応形式としては、片側混合法、同時混合法またはこれらの組合せのいずれでもよい。粒子を銀イオン過剰の下で形成する逆混合法、またはPAGを一定に保つコントロール・ダブルジェット法も採用できる。また、粒子成長を速めるため、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量または添加速度を上昇させてもよい（特開昭55-142329号、同55-158124号、米国特許第3,650,757号等）。

エピタキシャル接合型のハロゲン化銀粒子も

ハロゲン化銀乳剤は未後熟のまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合わせて用いることができる。これらの化学増感を含む空素複素環化合物の存在下で行うこともできる（特開昭58-126526号、同58-215644号）。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、主として潜像が粒子表面に形成される表面潜像型であっても、粒子内部に形成される内部潜像型であってもよい。内部潜像型乳剤と造核剤とを組合せた直接反転乳剤を使用することもできる。この目的に適した内部潜像型乳剤は米国特許第2,592,250号、同第3,761,276号、特公昭58-3534号および特開昭57-136641号などに記載されている。本発明において組合せるのに好ましい造核剤は、米国特許第3,227,552号、同第4,245,037号、同第4,255,

使用することができる（特開昭56-16124号、米国特許第4,094,684号）。

本発明で使用するハロゲン化銀粒子の形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、特公昭47-11386号に記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144319号に記載されている含硫黄化合物などを用いることができる。

粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

さらに、高照度不軌、低照度不軌を改良する目的で塩化イリジウム（Ⅲ、Ⅳ）、ヘキサクロロイリジウム酸アンモニウムなどの水溶性イリジウム塩、あるいは塩化ロジウムなどの水溶性ロジウム塩を用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は沈澱形成後あるいは物理熟成後に可溶性塩類を除去してもよく、このためメーグル水洗法や沈降法に従うことができる。

511号、同第4,266,031号、同第4,276,364号およびOLS第2,635,316号等に記載されている。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、メチン色素類その他によって分光増感されてもよい。

用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セテナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核等；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合し

た核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5〜6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収し

ない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノステリル化合物（たとえば米国特許第2, 933, 390号、同第3, 635, 721号等に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許第3, 743, 510号等に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許第3, 615, 613号、同第3, 615, 641号、同第3, 617, 295号、同第3, 635, 721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアー

サー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

本発明で用いる写真乳剤には界面活性剤を単独または混合して添加してもよい。

それらは塗布助剤として用いられるものであるが時としてその他の目的、たとえば乳化分散、増感写真特性の改良、帯電防止、接着防止などのためにも適用される。これらの界面活性剤はサポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ビリジンその他の複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類などのカチオン界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類等の両性活性剤にわけられる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトビリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類；たとえばトリアザインデン類；テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン類）、ペンタアザインデ

ン類など；ベンゼンチオスルフォン類、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフォン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばチオエーテル化合物、チオモルフオリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸度安定性の改良などの目的で、水不溶または難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組合せ、またはこれらとアクリル酸、

ルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。その他、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチンなどを用いることができる。

本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩(クロムミョウバン、酢酸クロムなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)、N-メチロール化合物(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、ジオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサンなど)、活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-8-トリアジン、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノールなど)、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-8-トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸な

メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

本発明の感光材料の乳剤層や補助層(例えば、保護層、中間層)に用いることのできる結合剤としては、親水性コロイドが好ましく、特にゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの澱粉誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニ

ド)、などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他の種々の添加剤が用いられる。例えば、増白剤、染料、減感剤、塗布助剤、帯電防止剤、可塑剤、スベリ剤、マット剤、現像促進剤、媒染剤、紫外線吸収剤、退色防止剤、色カブリ防止剤など。

これらの添加剤について、具体的にはリサーチ・ディスクロージャー(RESEARCH DISCLOSURE)176号第22~31頁(RD-17643)(Dec.1978)などに記載されたものを用いることができる。

本発明の一般式(1)の化合物は、種々のハロゲン化銀写真感光材料に適用できる。以下にその例を挙げられる。

(1)例えば、本発明の化合物は、塩化銀を少なくとも80%含み、還元剤を0~5%含む塩化銀もしくは塩化銀乳剤の層を持ち(乳剤は単分散であることが好ましい)、かつポリアル

キレンオキサイド類を含有する写真製板用ハロゲン化銀写真感光材料の高品質化に有効である。例えば化合物(1)のPUGが現像抑制剤の場合は、網点品質を悪化させずに脚部の切れを改良することが出来る。またPUGが現像促進剤の時は高感化および網点品質の改良に有効である。これらの場合、本発明の化合物は好ましくはハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル $\sim 1 \times 10^{-1}$ モル、特に 1×10^{-4} モル $\sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲で使用される。

また、ここで用いられるポリアルキレンオキシド化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料、現像液、あるいはハロゲン化銀写真感光材料と現像液の双方のいずれを添加してもよい。

ポリアルキレンオキシド化合物は炭素数2~4のアルキレンオキシド、たとえばエチレンオキシド、プロピレン-1, 2-オキシド、ブチレン-1, 2-オキシドなど、好ましくはエチレンオキシドの、少くとも10単位から成るポリアルキレンオキシドと、水、脂肪族アルコー

てもよい。

上記のポリアルキレンオキシド化合物をハロゲン化銀写真感光材料に添加する場合はハロゲン化銀1モル当り、 5×10^{-4} gないし5gの範囲、好ましくは 1×10^{-3} gないし1gの範囲で感光材料中に添加することができる。また上記のポリアルキレンオキシド化合物を現像液に添加する場合は、現像液1g当り0.1gないし10gの範囲で現像液中に添加することができる。

(2)また、本発明の一般式(I)化合物は、米国特許4, 224, 401号、同4, 168, 977号、同4, 241, 164号、同4, 311, 781号、同4, 272, 608号、同4, 221, 857号、同4, 243, 739号、同4, 272, 614号、同4, 269, 929号等に記載の、ヒドラジン誘導体の作用により安定な現像液で超硬調なネガ画像を形成することができる単分散ハロゲン化銀乳剤層をもつ写真感光材料の網階調を、網点品質を悪化

ル、芳香族アルコール、脂肪酸、有機アミン、ヘキシトール誘導体などの活性水素原子を少くとも1個有する化合物との縮合物あるいは二種以上のポリアルキレンオキシドのブロックポリマーなどを包含する。すなわち、ポリアルキレンオキシド化合物として、具体的にはポリアルキレングリコール類、ポリアルキレングリコールアルキルエーテル類、ポリアルキレングリコールアリールエーテル類、ポリアルキレングリコール(アルキルアリール)エステル類、ポリアルキレングリコールエステル類、ポリアルキレングリコール脂肪酸アミド類、ポリアルキレングリコールアミン類、ポリアルキレングリコール・ブロック共重合体、ポリアルキレングリコールグラフト重合体、などを用いることができる。

分子量としては500~10000のものが好ましく用いられる。

これらのポリアルキレンオキシド化合物は一種類のみを用いても、二種類以上組合せて用い

させずに改良する(長くする)のに有効である。上記において、安定な現像液とは保恒剤たる亜硫酸イオンを少なくとも0.15モル/g含有し、かつpHが10.0~12.3の現像液を指す。この現像液は保恒剤を多量に含有し得るので通常のリソ現像液(亜硫酸イオンを極く少量しか含有し得ない)よりも安定であり、また比較的低いpHであるので、例えば米国特許2, 419, 975号に記載の硬調画像形成システムの現像液(pH=12.8)よりも空気酸化を受けにくく安定である。この場合において、本発明の一般式(I)の化合物はPUGとして現像促進剤を有するものが好ましく、好ましくはハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-5} モル $\sim 1 \times 10^{-1}$ モル、特に 1×10^{-4} モル $\sim 5 \times 10^{-2}$ モルの範囲で用いられる。

本発明において、ヒドラジン誘導体を写真感光材料中に含有させるときには、ハロゲン化銀乳剤層に含有させるのが好ましいがそれ以外の非感光性の親水性コロイド層(例えば保護層

中、中間層、フィルター層、ハレーション防止層など)に含有させてもよい。具体的には使用する化合物が水溶性の場合には水溶液として、また難水溶性の場合にはアルコール類、エステル類、ケトン類などの水と混合しうる有機溶媒の溶液として、親水性コロイド溶液に添加すればよい。ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合は化学熟成の開始から塗布前までの任意の時期に行ってもよいが、化学熟成終了後から塗布前の間に添加するのが好ましい。特に塗布のために用意された塗布液中に添加するのがよい。

これらのヒドラジン誘導体の含有量はハロゲン化銀乳剤の粒子径、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、該化合物を含有させる層とハロゲン化銀乳剤層の関係、カブリ防止化合物の種類などに応じて最適の量を選択することが望ましく、その選択のための試験の方法は当業者のよく知るところである。通常は好ましくはハロゲン化銀1モル当り 10^{-6} モルないし $1 \times$

せをとることもできる。

使用しうるカブラーには特に制限はなく、例えばマゼンタカブラーとして、5-ピラゾロンカブラー、ピラゾロベンツイミダゾールカブラー、シアノアセチルクマロンカブラー、開鎖アシルアセトニトリルカブラー等があり、イエローカブラーとして、アシルアセトアミドカブラー(例えばベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド類)、等があり、シアンカブラーとして、ナフトールカブラー、およびフェノールカブラー等がある。これらのカブラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カブラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また、色補正の効果をもつカラーダカブラー、あるいは現像にともなって現像抑制剤または現像促進剤を放出するカブラー(いわゆるD I RカブラーまたはD A Rカブラー)であってもよい。

10^{-1} モル、特に 10^{-5} モルないし 4×10^{-1} モルの範囲で用いられる。

(3)本発明の一般式(1)の化合物は、支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料に、主としてカブリ防止や階調の調節、色再現性良化および高感度化の目的で適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、および青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。

これらの層の順序は必要に応じて任意にえらべる。好ましい層配列の順序は支持体側から赤感性、緑感性、青感性または支持体側から青感性、赤感性、緑感性である。また前記の各乳剤層は感度の異なる2つ以上の乳剤層からできていてもよく、また同一感性をもつ2つ以上の乳剤層の間に非感光性層が存在していてもよい。赤感性乳剤層にシアン形成カブラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カブラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カブラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合わ

また、D I Rカブラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であって、現像抑制剤を放出する無呈色D I Rカップリング化合物を含んでもよい。

D I Rカブラー以外に現像にともなって現像抑制剤を放出する化合物を感光材料中に含んでもよい。

上記カブラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

本発明の化合物はカブラーと併用し、カブラーと同一乳剤層に添加できるし、あるいは独立の乳化分散物として中間層等の写真補助層に添加することができる。

本発明の化合物は、カラー感光材料における青感層中のイエローカブラー、緑感層中のマゼンタカブラーあるいは赤感層中のシアンカブラーといった各感光層中のカブラーに対し、そ

れぞれの0.1～50モル%、好ましくは0.3～15モル%用いるのがよい。また、添加する層のハロゲン化銀1モルに対して 1×10^{-5} モル～ 8×10^{-4} モル、特に 1×10^{-4} モル～ 5×10^{-3} モル用いるのが好ましい。

(4) 本発明の一般式(I)の化合物は、塩化銀を0～50モル%含有し、沃化銀を15モル%までの量含有する沃臭化銀または塩沃臭化銀乳剤の層を支持体の片面または両面に有する黑白写真感光材料、特にXレイ感光材料の粒状性および階調の調節等の写真性能を改良するのに有効である。この場合、その使用量はハロゲン化銀1モル当り、 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-1} モル、特に 1×10^{-5} モル～ 5×10^{-3} モルの範囲が好ましい。

本発明の一般式(I)の化合物は、その他、電子線用、高解像力用黑白、拡散転写用黑白、カラーXレイ用、拡散転写カラー用等の種々の用途の写真感光材料に適用できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料を通常の

化合物を用いることができる。定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常、漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、個別に行なわれてもよい。漂白剤としては鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物などが用いられる。たとえばフェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、たとえばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウムおよびエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有

機式方法で写真処理するには、公知の方法のいずれも用いることができる。処理液に公知のものを用いることができる。処理温度は普通18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ銀画像を形成する現像処理(黑白写真処理)あるいは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれも適用できる。

これらについてはジェームス(James)著「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)」第4版P291～P436、リサーチ・ディスクローチャー誌1978年12月号P28～P30(RD/7843)に詳細に記載されている。

黑白現像後の定着液としては一般に用いられる組成のものを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオンアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化

用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、本国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

特にPUGとして拡散性の色素を導入した本発明の一般式(I)の化合物は、例えば特開昭58-149046号、同59-154445号、同59-165054号、同59-180548号、同59-218443号、同60-133449号、米国特許第4,503,137号、同第4,474,867号、同第4,483,914号、同第4,455,363号、同第4,500,626号、特開昭60-79709号等に記載されている熱現像により可動性の色素を形成させ、これを色素固定層に移動

させるハロゲン化銀を利用した熱現像感光材料に好ましく使用される。

熱現像感光材料に応用する場合、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。この場合、感光性ハロゲン化銀と有機金属塩とは接触状態もしくは接近した距離にあることが必要である。

このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、特開昭61-107240号、米国特許4,500,628号第52欄～第53欄等に記載の化合物がある。また特開昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩も有用である。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.01ないし1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量

34頁、および354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号等に詳しく記載されている。

また、有機銀塩と色素を結合した色素銀化合物も色素供与性物質の例に挙げることができる。色素銀化合物の具体例はリサーチ・ディスクロージャー誌1978年5月号、54～58頁(RD-16966)等に記載されている。

また、熱現像銀色素漂白法に用いられるアゾ色素も色素供与性物質の例に挙げることができる。アゾ色素の具体例および漂白の方法は米国特許第4,235,957号、リサーチ・ディスクロージャー誌、1976年4月号、30

合計は銀換算で50mgないし10g/m²が適当である。

熱現像感光材料の画像形成物質はPUGとして色素を有する本発明の一般式(I)の化合物であってもよいが、PUGが色素以外の写真有用基である一般式(I)の化合物を用いる場合には、銀であっても、また高温状態で感光性ハロゲン化銀が銀に還元される際、この反応に対応して、あるいは逆対応して可動性色素を生成するか、あるいは放出する化合物、すなわち色素供与性物質を含有することもできる。

本発明に使用することのできる色素供与性物質の例として、まず、前記のカプラーを挙げることできる。また、耐拡散基を脱離基に持ち、現像薬の酸化体との反応により拡散性色素を生成する2当量カプラーも好ましい。これらのカプラーの具体例はジェームズ著「ザセオリーオブザフォトグラフィックプロセス」第4版(T. H. James "The Theory of the Photographic Process") 291～3

～32頁(RD-14433)等に記載されている。また、米国特許第3,985,565号、同4,022,617号等に記載されているロイコ色素も色素供与性物質の例に挙げることができる。

また、別の色素供与性物質の例として、画像状に拡散性色素を放出乃至拡散する機能を持つ化合物を挙げることができる。この型の化合物は次の一般式(LI)で表わすことができる。



Dyeは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表わし、Xは単なる結合または連結基を表わし、Yは画像状に画像を有する感光性銀塩に対応または逆対応して

(Dye-X)・-Yで表わされる化合物の拡散性に差を生じさせるか、または、Dyeを放出し、放出されたDyeと(Dye-X)・-Yとの間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表わし、nは1または2を

表わし、 n が2の時、2つのDye-Xは同一でも異なっているもよい。

一般式(1)で表わされる色素供与性物質の具体例としては、例えば、ハイドロキノン系現像薬と色素成分を連結した色素現像薬が、米国特許第3,134,764号、同第3,362,819号、同第3,597,200号、同第3,544,545号、同第3,482,972号等に記載されている。また分子内求核置換反応により拡散性色素を放出させる物質が、特開昭51-63,618号等に、イソオキサゾロン環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出させる物質が、特開昭49-111,628号等に記載されている。これらの方式はいずれも現像の起こらなかった部分で拡散性色素が放出または拡散する方式であり、現像の起こったところでは色素は放出も拡散もしない。

また、別の方式としては、色素放出性化合物を色素放出能力のない酸化体型にして還元剤も

しくはその前駆体と共存させ、現像後、酸化されずに残った還元剤により還元して拡散性色素を放出させる方式も考案されており、そこに用いられる色素供与性物質の具体例が、特開昭53-110,827号、同54-130,927号、同56-164,342号、同53-35,533号に記載されている。

一方、現像の起こった部分で拡散性色素を放出させる物質として、拡散性色素を脱離基に持つカプラーと現像薬の酸化体との反応により拡散性色素を放出させる物質が、英国特許第1,330,524号、特公昭48-39,165号、英国特許第3,443,940号等に記載されている。

また、これらのカラー現像薬を用いる方式では現像薬の酸化分解物による画像の汚染が深刻な問題となるためこの問題を改良する目的で、現像薬を必要としない、それ自身が還元性を持つ色素放出性化合物も考案されている。その代表例はたとえば、米国特許第3,928,3

12号、同第4,053,312号、同第4,055,428号、同第4,336,332号、特開昭59-65839号、同59-69839号、同53-3819号、同51-104,343号、リサーチ・ディスクロージャー誌17465号、米国特許第3,725,062号、同第3,728,113号、同第3,443,939号、特開昭58-116,537号、同57-179840号、米国特許第4,500,626号等に記載されている色素供与性物質である。

本発明に用いる色素供与性物質の具体例としては前述の米国特許第4,500,626号の第22欄～第44欄に記載の化合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に記載の化合物(1)～(3)、(11)～(13)、(16)～(19)、(28)～(30)、(33)～(35)、(38)～(40)、(42)～(54)が好ましい。また特開昭59-2468号のB0～B7頁に記載の化合物も有用である。

上記の色素供与性化合物および以下に述べる画像形成促進剤などの疎水性添加剤は米国特許第2,322,027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。

高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性物質1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。

また特開昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合体による分散法も使用できる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散合

有させることができる。

疎水性物質を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができ、これらの界面活性剤としては特開昭59-157636号の第(37)～(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

を構成する金属イオンと錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の塩基により塩基を発生させる方法や、特開昭60-74702号に記載されている電解により塩基を発生させる方法などがある。

特に前者の方法は効果的である。難溶性金属化合物としては亜鉛、アルミニウム、カルシウム、バリウムなどの炭酸塩、水酸化物、酸化物等が挙げられる。また、錯形成化合物については、例えばエー・イー・マーテル、アール・エム・スミス(A.E. Martell, R.M. Smith)共著、「クリティカル・スタビリティ・コンスタント(Critical Stability Constants)」、第4巻と第5巻、プレナム・プレス(Plenum Press)に詳説されている。具体的にはアミノカルボン酸、イミジノ酢酸類、ピリジンカルボン酸類、アミノリン酸類、カルボン酸類（モノ、ジ、トリ、テトラカルボン酸類およびさらにフォスフォノ、ヒドロキシ、オキソ、エステル、アミド、アルコキシ、メルカプト、アルキ

本発明において熱現像感光材料には画像形成促進剤を用いることができる。画像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基プレカーサー、求核性化合物、高沸点有機溶媒（オイル）、熱溶剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合せ持つのが常である。これらの詳細については特開昭61-93451号に記載されている。上記の画像形成促進剤の他に塩基を発生させる方法が各種あり、その方法に使用される化合物はいずれも塩基プレカーサーとして有用である。例えば、特開昭60-169585号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物

ルチオ、フォスフィノなどの置換基を持つ化合物）、ヒドロキサム酸類、ポリアクリレート類、ポリリン酸類、などのアルカリ金属、グアニジン類、アミジン類もしくは4級アンモニウム塩等との塩が挙げられる。

この難溶性金属化合物と錯形成化合物は、感光材料と色素固定材料に別々に添加するのが有利である。

本発明においては、熱現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して液中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸プレカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物およびその

前駆体等が挙げられる（例えば特開昭60-108837号、同60-192939号、同60-230133号または同60-230134号に記載の化合物など）。

また加熱によりメルカプト化合物を放出する化合物も有用であり、例えば特開昭61-67851号、同61-147244号、同61-124941号、同61-185743号、同61-182039号、同61-185744号、同61-184539号、同61-188540号、同61-53636号に記載の化合物がある。

また本発明においては熱現像感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

本発明においては種々のカブリ防止剤を使用することができる。カブリ防止剤としては、アゾール類、特開昭59-168442号記載

防止層、導電層、保護層、中間層、AH層、剥離層、マット層等を含むことができる。各種添加剤としては、リサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号の9頁ないし15頁（RD17029）、特開昭59-209563号などに記載されている添加剤、例えば可塑剤、鮮鋭度改良用染料、AH染料、増感色素、マット剤、界面活性剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、スベリ防止剤、酸化防止剤、退色防止剤等の添加剤がある。

特に、保護層には、接着防止のために有機、無機のマット剤を含ませるのが通常である。また、この保護層には媒染剤、UV吸収剤を含ませてもよい。保護層および中間層はそれぞれ2層以上から構成されていてもよい。

また中間層には、退色防止や褪色防止のための還元剤、UV吸収剤、 TiO_2 などの白色顔料を含ませてもよい。白色顔料は感度を上昇させる目的で中間層のみならず乳剤層に添加してもよい。

の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特開昭60-228267号に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明においては、熱現像感光材料に必要に応じて画像調色剤を含有することができる。有効な調色剤の具体例については特開昭61-88256号に記載の化合物がある。

本発明の熱現像感光材料および場合によって用いられる色素固定材料に使用される支持体は、処理温度に耐えることのできるものである。一般的な支持体としては、ガラス、紙、重合体フィルム、金属およびその類似体が用いられるばかりでなく、特開昭61-88256号に支持体として挙げられているものが使用できる。

本発明に用いられる熱現像感光材料は、必要に応じて、熱現像感光材料として知られている各種添加剤や、感光層以外の層、例えば、静電

本発明の写真要素は、加熱現像により色素を形成または放出する感光要素と必要に応じて、色素を固定する色素固定要素から構成される。

特に色素の拡散転写により画像を形成するシステムにおいては感光要素と色素固定要素が必須であり、代表的な形態として、感光要素と色素固定要素とが2つの支持体上に別個に塗設される形態と同一の支持体上に塗設される形態とに大別される。

感光要素と色素固定要素相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は特開昭59-268928号明細書の58～59頁や米国特許4,500,626号の第57欄に記載の関係が本願にも適用できる。

感光要素と色素固定要素とが同一の支持体に塗設される形態の代表的なものは、転写画像の形成後、感光要素を色素固定要素から剥離する必要のない形態である。この場合には、透明または不透明の支持体上に感光層、色素固定層と白色反射層とが積層される。好ましい態様

としては、例えば、透明支持体／感光層／白色反射層／色素固定層、透明支持体／色素固定層／白色反射層／感光層などを挙げることができる。

感光要素と色素固定要素とが同一の支持体上に塗設される別の代表的態様には、例えば特開昭55-67840号、カナダ特許第674,082号、米国特許第3,730,718号に記載されているように、感光要素の一部または全部を色素固定要素から剥離する形態があり、適当な位置に剥離層が塗設されているものを挙げることができる。

感光要素または色素固定要素は、加熱現像もしくは色素の拡散転写のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。

この場合の透明または不透明の発熱要素は、抵抗発熱体として従来公知の技術を利用して作ることができる。

抵抗発熱体としては、半導性を示す無機材料

めの退色防止剤、UV吸収剤、スベリ剤、マット剤、酸化防止剤、寸度安定性を増加させるための分散状ビニル化合物、蛍光増白剤等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は特開昭61-88256号に記載されている。

上記層中のバインダーは親水性のものが好ましく、透明か、半透明の親水性コロイドが代表的である。具体的には前記の感光材料の所で挙げたバインダーが用いられる。

本発明における画像受像層としては、熱現像カラー感光材料に使用する色素固定層があり、通常使用される媒染剤の中から任意に選ぶことができるが、それらの中でも特にポリマー媒染剤が好ましい。ここでポリマー媒染剤とは、三級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分を有するポリマー、およびこれらの4級カチオン基を含むポリマー等である。

この具体例については特開昭61-147244号や米国特許4,500,628号の第57～60図に記載されている。

の導膜を利用する方法と導電性微粒子をバインダーに分散した有機物導膜を利用する方法とがある。これらの方法に利用できる材料は、特開昭59-151815号明細書等に記載のものを利用できる。

本発明に用いられる色素固定要素は媒染剤を含む層を少なくとも1層有しており、色素固定層が表面に位置する場合、必要に応じて、さらに保護層を設けることができる。

色素固定要素の層構成、バインダー、添加剤、媒染剤如加層の設置位置などは特開昭61-88256号の記載およびそこに引用された特許明細書に記載のものが本願にも適用できる。

本発明に用いられる色素固定要素は前記の層の他に必要に応じて剥離層、マット剤層、カーン防止層などの補助層を設けることができる。

上記層の1つまたは複数の層には、色素移動を促進するための塩基および／または塩基プレカーサー、親水性熱溶剤、色素の退色を防ぐた

本発明においては熱現像感光層、保護層、中間層、下塗層、バック層その他の層の塗布法は米国特許4,500,628号の第55～58欄に記載の方法が適用できる。

熱現像感光材料へ画像を記録するための画像露光の光源としては、可視光をも含む放射線を用いることができ、例えば特開昭61-147244号や米国特許4,500,628号の第56欄に記載の光源を用いることができる。

熱現像工程での加熱温度は、約50℃～約25℃で現像可能であるが、特に約80℃～約18℃が有用であり、転写工程での加熱温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも約10℃低い温度までがより好ましい。現像および／または転写工程における加熱手段としては、熱板、アイロン、熱ローラー、カーボンやチタンホワイトなどを利用した発熱体等を用いることができる。

また、特開昭59-218443号、特開昭

60-79709号等に詳述されるように、少量の水などの溶媒の存在下で加熱して現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方法においては、前述の画像形成促進剤は色素固定材料、感光材料のいずれかまたは両者にあらかじめ含ませておいてもよいし、外部から供給する形態をとってもよい。

上記の現像および転写を同時または連続して行う方式においては、加熱温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃以上100℃以下が望ましい。

また、可動性色素の色素固定層への移動のために溶媒を用いてもよい。

現像の促進および／または可動性色素の色素固定層への移動のために用いる溶媒の例としては、水または無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液（これらの塩基としては画像形成促進剤の項で記載したものが用いられる）を挙げることができる。また、低沸点溶媒、または低沸点溶媒と水もしくは塩基性の

4号に記載の方法がある。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高温では溶解する親水性熱溶剤を感光材料または色素固定材料に内蔵させる方式も採用できる。親水性熱溶剤は感光材料、色素固定材料のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および／またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。

親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ピリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その他の複素環類がある。

転写工程における加熱手段は、特開昭61-147244号に記載の手段がある。また、色素固定材料に、グラファイト、カーボンブラック、金属等の導電性材料の層を重ねて施しておき、この導電性層に電流を通じ、直接的に加熱するようにしてもよい。

水溶液との混合溶液なども使用することができる。また界面活性剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩と錯形成化合物等を溶媒中に含ませてもよい。

これらの溶媒は、色素固定材料または感光材料およびその両者に付与する方法で用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下（特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下）という少量でよい。

溶媒（例えば水）は熱現像感光材料の感光層と色素固定材料の色素固定層との間に付与することによって画像の形成および／または色素の移動を促進するものであるが、あらかじめ感光層もしくは色素固定材料またはその両者に内蔵させて用いることもできる。

感光層または色素固定層に溶媒を付与する方法としては、例えば、特開昭61-147244

熱現像感光材料と色素固定材料とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特開昭61-147244号に記載の方法が適用できる。

本発明の化合物はまた室温付近で処理液を使用して現像するいわゆるカラー拡散転写用のハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる。このカラー拡散転写法については例えばベルギー特許767,959号に記載がある。

このカラー拡散転写法に使用しうる色素供与性物質としては、PUGとして拡散性色素を持つ本発明の一般式(I)で表わされる化合物も使用できるし、その他に下記一般式(V)の化合物も使用できる。



ここでDyは色素部分（またはその前駆体部分）を表わし、Yは現像の結果として色素供与性物質(Y)の拡散性が変化する機能性を持った基質を表わす。

ここで「拡散性が変化する」とは、(1) 色素

供与性物質(V)が本来、非拡散性であり、これが拡散性に変化するか、または拡散性の色素が放出される事、あるいは(2)本来拡散性の色素供与性物質(V)が非拡散性に変化することを意味している。また、この変化はYの性質によりYが酸化されて起こる場合と還元されて起こる場合がある。

Yの酸化によって“拡散性が変化する”例としてはまず、p-スルホンアミドナフトール類(p-スルホンアミドフェノール類も含む：特開昭48-33,826号、同53-50,736号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり)、o-スルホンアミドフェノール類(o-スルホンアミドナフトール類も含む：特開昭51-113,624号、同56-12642号、同56-16130号、同56-16131号、同57-4043号、同57-850号、U.S.4,053,312号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり)、ヒドロキシスルホンアミド複素環類(特開昭51

618号に具体例の記載がある)。さらにこれの変型として求核試験によりイソオキサゾロン環が環巻き換えを起こして色素を放出する基質も有用である(特開昭49-111,628号、同52-4819号に具体例の記載あり)。

また別の例としては、塩基性条件下では酸性プロトンの解離により色素部分が離脱するが、Yが酸化されると実質的に色素放出しなくなる基質を挙げることができる(特開昭53-69,033号、同54-130927号に具体例の記載あり)。

一方、Yが還元されることによって拡散性が変化する例としては、特開昭53-110,827号に記載されているニトロ化合物：特開昭53-110,827号、U.S.4,358,249号、同4,358,525号に記載されているキノン化合物を挙げることができる。これらは現像過程で消費されないで残存している還元剤(エレクトロンドナーと称する)に

-104,343号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり)、3-スルホンアミドインドール類(特開昭51-104,343号、同53-46,730号、同54-130,122号、同57-85,055号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり)、α-スルホンアミドゲトン類(特開昭53-3819号、同54-48,534号、欧州特許第76,492号に具体例の記載あり)等のいわゆる色素放出レドックス基質を挙げることができる。

別の例としてはYが被酸化後、分子内求核攻撃によって色素を放出する型として特開昭57-20,735号、特開昭57-177148号に記載の分子内アシスト型基質が挙げられる。

また別の例としては、塩基性条件下では分子内閉環反応により色素を放出するが、Yが酸化されると色素放出を実質的に起こさなくなる基質を挙げることができる(特開昭51-63,

より還元され、その結果生じた求核基の分子内攻撃により色素を放出するものである。この変型として、還元体の酸性プロトンが解離することにより色素部分が離脱するキノン型基質も有用である(特開昭54-130,927号、同56-164,342号に具体例の記載あり)。

上記の還元により拡散性が変化する基質を使用する場合には、露光されたハロゲン化銀と色素供与性物質との間を仲介する適当な還元剤(エレクトロンドナー)を用いることが必須であり、その具体例は上記の公知資料に記載されている。また、基質Y中にエレクトロンドナーが共存する基質(LDA化合物と称する)も有用である。

上記の色素供与性物質は、湿式現像により感光材料中に、露光に対応した可動性の色素の像状分布を形成するものであり、これらの画像色素を色素固定材料にうつして(いわゆる拡散転写)可視化する。

カラー拡散転写用の写真要素についてさらに詳しく以下に説明する。

カラー拡散転写用の写真要素は、感光材料（感光要素）と色素固定材料（受像要素）とが組み合わさったフィルム・ユニットであることが好ましい。

フィルム・ユニットの代表的な形態は、一つの透明な支持体上に上記の受像要素と感光要素とが積層されており、転写画像の完成後、感光要素を受像要素から剥離する必要のない形態である。さらに具体的に述べると、受像要素は少なくとも一層の媒染層からなり、また感光要素の好ましい態様においては青感性乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層の組合せ、または緑感性乳剤層、赤感性乳剤層および赤外光感光性乳剤層の組合せ、あるいは青感性乳剤層、赤感性乳剤層および赤外光感光性乳剤層の組合せと、前記の各乳剤層にイエロー色素供与性物質、マゼンタ色素供与性物質およびシアン色素供与性物質がそれぞれ組合わされて構成される

る態様については、米国特許3,730,718号に記載されている。他方、二つの支持体上にそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設される代表的な形態には大別して二つあり、一つは剥離型であり、他は剥離不要型である。これらについて詳しく説明すると、剥離型フィルム・ユニットの好ましい態様では、支持体の裏面に光反射層を有しそしてその表面には少なくとも一層の受像層が塗設されている。また感光要素は遮光層を有する支持体上に塗設されていて、露光終了前は感光層塗布面と媒染層塗布面は向き合っていないが露光終了後（例えば現像処理中）は感光層塗布面がひっくり返って受像層塗布面と重なり合うように工夫されている。

媒染層で転写画像が完成した後は速やかに感光要素を受像要素から剥離される。

また、剥離不要型フィルム・ユニットの好ましい態様では、透明支持体上に少なくとも一層の媒染層が塗設されており、また、透明または遮光層を有する支持体上に感光要素が塗設され

（ここで赤外光感光性乳剤層とは700nm以上、特に740nm以上の光に対して感光性を持つ乳剤層をいう）。そして、該媒染層と感光層あるいは色素供与性物質含有層の間には、透明支持体を通して転写画像が観賞できるように、酸化チタン等の固体顔料を含む白色反射層が設けられる。明所で現像処理を完成できるようにするために白色反射層と感光層の間にさらに遮光層を設けてもよい。また、所望により感光要素の全部または一部を受像要素から剥離できるようにするために適当な位置に剥離層を設けてもよい（このような態様は例えば特開昭56-67840号やカナダ特許674,082号に記載されている）。

また、別の剥離不要の形態では、一つの透明支持体上に前記の感光要素が塗設され、その上に白色反射層が塗設され、さらにその上に受像層が積層される。同一支持体上に受像要素と白色反射層と剥離層と感光要素とが積層されており、感光要素を受像要素から意図的に剥離す

ていて、感光層塗布面と媒染層塗布面とが向き合って重ね合わされている。

以上述べたカラー拡散転写方式の写真要素にはアルカリ性処理液を含有する、圧力で破裂可能な容器（処理要素）が組合わされていてもよい。なかでも一つの支持体上に受像要素と感光要素が積層された剥離不要型フィルム・ユニットではこの処理要素は感光要素とこの上に重ねられるカバーシートの間に配置されるのが好ましい。また、二つの支持体上のそれぞれ感光要素と受像要素が別個に塗設された形態では、遅くとも現像処理時に処理要素が感光要素と受像要素の間に配置されるのが好ましい。処理要素には、フィルム・ユニットの形態に応じて遮光剤（カーボン・ブラックやpHによって色が変化する染料等）および／または白色顔料（酸化チタン等）を含むのが好ましい。さらにカラー拡散転写方式のフィルム・ユニットでは、中和層と中和タイミング層の組合せからなる中和タイミング機構がカバーシート中、また

は受像要素中、あるいは感光要素中に組込まれているものが好ましい。

V 発明の具体的作用効果

本発明によれば、前記一般式 (I) で示される写真試薬を少なくとも1種含有しているため、放出できる写真的有用試薬の自由度が大きいハロゲン化銀写真感光材料が得られる。また、現像処理時のアルカリに対する酸化体と還元体の写真的有用試薬放出のS/N比が高い。

さらに、本発明の写真試薬は安価で容易に合成できる。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明に具体的実施例を示し、本発明の効果を詳細に説明する。

実施例1

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に下記の層 (I) および (II) を順次塗布し、試験要素を調製した。

層 (I)

- a) 本発明の化合物139 (色素供与物質) (0.30ミリモル/㎡) とトリクレジ

ルフォスフェート (0.4g/㎡) のゼラチン分散物

- b) グアニジントリクロロ酢酸 (0.23g/㎡)

- c) 次に示す化合物 (0.1g/㎡)



上記の a) ~ c) を含み、ゼラチン (上記 a) の分散物中のゼラチンも含めて1.2g/㎡) を含む色材層

層 (II)

- a) グアニジントリクロロ酢酸 (0.37g/㎡) および硬膜剤 [1,2-ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) エタン] (0.05g/㎡) とゼラチン (1g/㎡) を含む保護層

これを試験要素1とし、同様にして層 (I) の色素供与物質139を本文中記載の化合物41, 76, 87, 83, 143, 134, 48に置き換えた試験要素2~8を調製した。

次に色素固定層を有する受像シートの形成方法について述べる。

ポリ (アクリル酸メチル-コ-N, N, N-トリメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライド) (アクリル酸メチルとビニルベンジルアンモニウムクロライドの比率は1:1) 10gを200mlの水に溶解し、10%石灰処理ゼラチン100gと均一に混合した。この混合液に1,4-ビス (2',3'-エポキシプロポキシ) ブタン0.3gを加え酸化チタンを分散したポリエチレンでラミネートした紙支持体上に20μmのウェット膜厚に均一に塗布し、受像シートとした。

上記1~8の要素を140℃に加熱したヒートブロック上で所定時間加熱した後、水を10ml/㎡供給した受像シートと塗布面が向き合うように密着させ90℃で20秒間加熱により色素転写を行なった後受像シートを剥し取った。

本発明の色素放出化合物から色素が離脱し、高い転写色素濃度が得られた。

表1には、色素供与物質の半分が色素を離脱するに要する加熱時間（T50%）を最高到達濃度（反射）とともに示した。

表 1

試験要素	例示化合物	T50% (sec)	最高濃度
1	139	21	1.88 (イエロー)
2	41	31	1.90 (イエロー)
3	76	17	2.12 (マゼンタ)
4	87	44	2.15 (マゼンタ)
5	83	9	2.13 (マゼンタ)
6	143	13	2.10 (マゼンタ)
7	134	34	2.12 (マゼンタ)
8	48	14	2.50 (シアン)

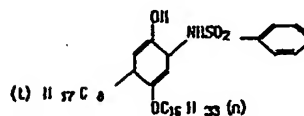
本発明になる色素供与化合物は十分短い時間内に色素を放出し得ること、また置換基構造により放出速度が容易にコントロールできるという特徴をもっていることがわかる。

実施例2

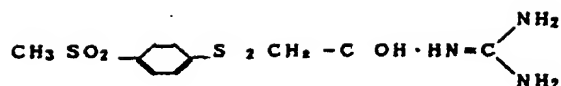
透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に下記の層を順次塗布し、感光要素Aを調製した。

層(I)

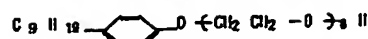
- 感光性ヨウ化銀乳剤（0.36 gAg/m²）
- ベンゾトリアゾール銀乳剤（0.18 gA g/m²）
- 本発明による化合物139（0.30 ミリモル/m²）と下記構造の電子供与体（0.60 ミリモル/m²）およびトリクレシルフォスフェート（0.6 g/m²）のゼラチン分散物



- 1-フェニル-4-メチル-4-スラロイルオキシメチル-3-ピラゾリドン（0.30 mmol）とトリクレシルフォスフェート（0.2 g/m²）のゼラチン分散物
- 下記構造の塩基プレカーサー（0.44 g/m²）



f) 下記構造の化合物 (0.1 g/m²)



上記の a) ~ f) およびゼラチン (上記 a) ~ d) に含まれるゼラチンも含めて 1.2 g/m²) を含む感光層

層 (II)

a) 上記塩基プレカーサー (0.74 g/m²)、硬膜剤 [1,2-ビス (ピニルスルホニルアセトアミド) エタン] (0.05 g/m²) およびゼラチン (1 g/m²) を含む保護層

同様にして層 (I) の化合物 139 を化合物 76, 87, 83, 143 あるいは 134 と置き換えた感光要素 B ~ F も調製した。これらの試験要素を露光後 150℃ に加熱した熱板上で 30 秒間均一に加熱した。次いで、実施例 1 と同じ受像シートに水を 10 ml/m² 供給した後上記要素と密着させ 90℃ で 20 秒間加熱した後、受像シートを剥し取ったところ、ボツの

色像が得られた。

センシトメトリーにより得られた写真性能を表 2 に示した。

表 2

	化合物	最高濃度 (反射)	最小濃度
A	139	1.78	0.33
B	76	2.03	0.52
C	87	2.04	0.50
D	83	2.08	0.58
E	143	2.00	0.49
F	134	2.05	0.52

実施例 3

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に下記の層を順次塗布し、感光要素を調製した。

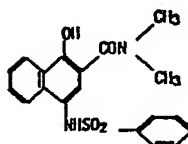
赤感光層：下記成分 a) ~ e) より成る感光層

a) 赤感光性の感光性ヨウ化銀乳剤

(0.38 gAg/m²)

b) ベンゾトリアゾール銀乳剤 (0.18 gAg/m²)

c) 本発明による化合物 48 (0.30 ミリモル/m²)、下記構造の電子供与体化合物 C (0.6 ミリモル/m²) およびトリクレジルフォスフェート (0.40 g/m²) のゼラチン分散物



d) ゼラチン (上記 a) ~ c) のゼラチンも含めて 1.24 g/m²)

中間層：2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン (0.81 g/m²)、ポリ酢酸ビニル (0.79 g/m²) およびゼラチン (0.38 g/m²) より成る層

緑感層：a) が緑感性乳剤であり、c) が化合物 87 である以外は赤感層と同じ感光層
中間層：上記中間層と同じ

青感層：a) が青感性乳剤であり、c) が化合物 41 である以外は赤感層と同じ感光層
保護層：ゼラチン 0.4 g/㎡ および硬膜剤
[1, 2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン] (0.10 g/㎡) を含む層

上記感光要素を露光後、1 M-K₃PO₄ 溶液に浸した実施例 1 の受像シートと重ね合わせ 95℃ で 25 秒間加熱した後、受像シートを剥し取った。

センチメートルにより得られた写真特性を表 3 に示した。

表 3

	最高濃度	最低濃度
B	1.90	0.30
G	2.08	0.36
R	2.30	0.42

最高濃度の高い、かつ最低濃度の低い、良好なポジ画像が迅速に得られることがわかる。

実施例 4

透明なポリエチレンテレフタレート支持体上に下記の層を順次塗布し感光要素 A を調製した。

- (I) a) コポリ(スチレン-N-ビニルベンジル-N, N, N-トリヘキシルアンモニウム) (4.0 g/㎡)
b) ゼラチン (4.0 g/㎡)
を含む色染受像層
(II) a) 二酸化チタン (22 g/㎡)

- b) ゼラチン (2.2 g/㎡)
を含む白色反射層
(III) a) カーボンブラック (2.7 g/㎡)
b) ゼラチン (2.7 g/㎡)
を含む不透明層
(IV) a) 本発明によるシアン色素供与化合物 48 (0.30 ミリモル/㎡) とトリクレジルホスフェート (0.40 g/㎡) のゼラチン分散物
b) ゼラチン (上記 a) のゼラチンも含めて 1.1 g/㎡)
を含むシアン色素供与層
(V) a) 赤感性ヨウ臭化銀乳剤 (0.5 gAg/㎡)
b) ゼラチン (上記 a) のゼラチンも含めて 1.1 g/㎡)
を含む赤感層
(VI) a) 2, 5-ジ(ヒ-ペンタデシル)ハイドロキノン (0.82 g/㎡)
b) 酢酸ビニル (0.8 g/㎡)

- c) ゼラチン (0.4 g/㎡)
を含む中間層
(VII) a) 本発明によるマゼンタ色素供与化合物 87 (0.3 ミリモル/㎡) とトリクレジルホスフェート (0.40 g/㎡) のゼラチン分散物
b) ゼラチン (上記 a) のゼラチンも含めて 1.1 g/㎡)
を含むマゼンタ色素供与層
(VIII) a) 緑感性ヨウ臭化銀乳剤 (0.5 gAg/㎡)
b) ゼラチン (上記 a) のゼラチンも含めて 1.1 g/㎡)
を含む緑感層
(IX) (VI) と同じ中間層
(X) a) 本発明によるイエロー色素供与化合物 41 (0.5 ミリモル/㎡) とトリクレジルホスフェート (0.60 g/㎡) のゼラチン分散物
b) ゼラチン (上記 a) のゼラチンも含

めて1.1 g/m²)

を含むイエロー色素供与層

(X) a) 許感性ヨウ臭化銀乳剤 (0.5 g/m²)

b) ゼラチン (上記 a) のゼラチンも含めて1.1 g/m²)

を含む青感層

(XI) a) ポリエチレンアクリレートラテックス (0.9 g/m²)

b) チヌピン (0.5 g/m²)

c) 硬膜剤トリアクリロイルパーヒドトリアジン (0.026 g/m²)

d) ゼラチン (1.3 g/m²)

を含む保護層

またシアン色素供与性化合物48を化合物197に、マゼンタ色素供与性化合物87を化合物196に、イエロー色素供与性化合物41を化合物195に各々変える以外は同様にして感光要素Bを作った。

次に透明なポリエチレンテレフタレートフィ

亜硫酸ナトリウム	1.5 g
臭化カリウム	1 g
ベンジルアルコール	1.5 ml
カルボキシメチルセルロース	6.1 g
カーボンブラック	150 g
水	全量を1.4にする量

感光要素をウェッジを通して露光後、カバーシートと重ね合わせ、一對の並置ローラーを用いて、処理液をその間に80μの厚さで均一に展開した。

処理1時間後にセンシトメトリーを行なった結果を表4に示す。白地部のにこりの小さな、かつ転写色素濃度の高い良好な色像が得られることがわかる。

ルム上に下記の層を順次塗布し、カバーシートを調製した。

(I) a) ポリアクリル酸 (1.7 g/m²)

b) N-ヒドロキシサクシンイミドベンゼンスルフォネート (0.06 g/m²)

c) エチレングリコール (0.5 g/m²)

を含む酸中和層

(II) 酢酸セルロース (サク化度 54%) を厚さ2ミクロンに塗布したタイミング層

(III) 塩化ビニリデンとアクリル酸の共重合ラテックスを厚さ4ミクロンに塗布したタイミング層

また下記組成の処理液を調製した。

水酸化カリウム	48 g
4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-P-トリル-3ピラゾリジノン	10 g
5-メチルベンゾトリアゾール	2.5 g

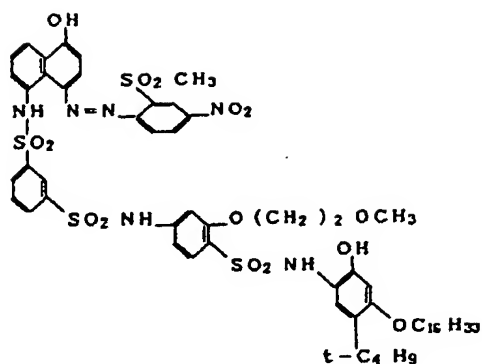
表 4

	感光要素	B	G	R
最大濃度	A	1.72	1.98	2.23
	B	1.74	2.00	2.25
最小濃度	A	0.29	0.30	0.38
	B	0.28	0.28	0.35

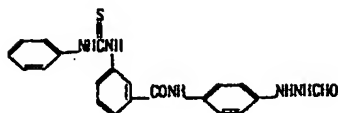
実施例5

黒色支持体上に順次、以下の層(I)~(II)を塗布した感光要素を調製した。

(I) 下記のシアンDRR化合物 (0.36 mol/m²)、トリシクロヘキシルホスフェート (0.09 g/m²)、2,5-ジ(ヒーベンタデシル)ヒドロキノン (0.01 g/m²) およびゼラチン (0.44 g/m²) を含有する層。



(2) 赤磁性の内部増像型直接反転臭化銀乳剤
(銀の量で0.5 g/㎡)、ゼラチン
(0.78 g/㎡)、下記の造核剤(27
μg/㎡)およびペンタデシルヒドロキノ
ンスルホン酸ナトリウム(0.06 g/㎡)を含有
する層。

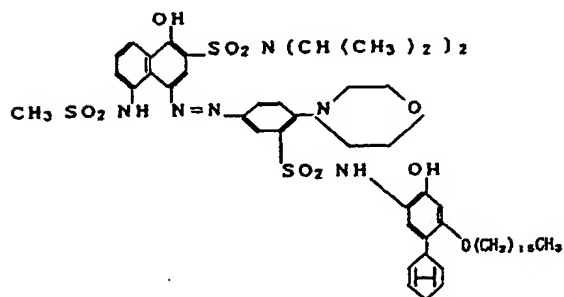


(3) 2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒド
ロキノン(0.71 g/㎡)、ビニルピロリド
ンと酢酸ビニルの共重合体(モル比7:3)
(0.24 g/㎡)およびゼラチン(0.4
g/㎡)を含有する層。

(4) ゼラチン(0.3 g/㎡)を含有する
層。

(5) 下記のマゼンタDRR化合物(0.49
g/㎡)、トリシクロヘキシルホスフェート
(0.08 g/㎡)、2,5-ジ(tert-ペン

タデシル)ヒドロキノン(0.01 g/㎡)お
よびゼラチン(0.5 g/㎡)を含有する層。



(6) 緑感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤（銀の量で 0.34 g/m^2 ）、ゼラチン（ 0.66 g/m^2 ）、層(2)と同じ造核剤（ $12.9 \mu\text{g/m}^2$ ）およびペンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム（ 0.04 g/m^2 ）を含有する層。

(7) 2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン（ 0.71 g/m^2 ）、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体（モル比7:3）（ 0.24 g/m^2 ）およびゼラチン（ 0.4 g/m^2 ）を含有する層。

(8) ゼラチン（ 0.25 g/m^2 ）を含有する層。

(9) 下記のイエローDRR化合物（ 0.48 g/m^2 ）、トリシクロヘキシルホスフェート（ 0.03 g/m^2 ）、2,5-ジ(tert-ペンタデシル)ヒドロキノン（ 0.004 g/m^2 ）およびゼラチン（ 0.43 g/m^2 ）を含有する層。

(10) 青感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤（銀の量で 0.84 g/m^2 ）、ゼラチン（ 0.9 g/m^2 ）、層(5)と同じ造核剤（ $29 \mu\text{g/m}^2$ ）およびペンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム（ 0.05 g/m^2 ）を含有する層。

(11) ゼラチン（ 1.0 g/m^2 ）を含有する層。

上記感光要素を感光要素①とし、

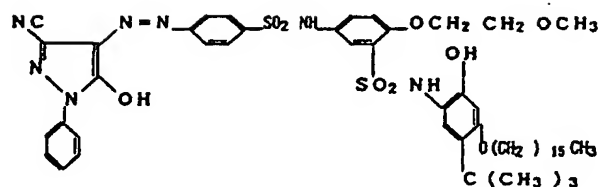
上記赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、青感性乳剤層中に下記組成の分散物を含有せしめた感光要素②を調製した。

a) 本特許によるカブリ防止剤放出化合物 149（ 0.1 mmol/m^2 ）

b) トリヘキシルホスフェート（ 0.01 g/m^2 ）

また、上記カブリ防止剤放出化合物 149 を 159 に変える以外は感光要素と同様にして感光要素③を作った。

また裏面にカーボンブラック層、チタン白層

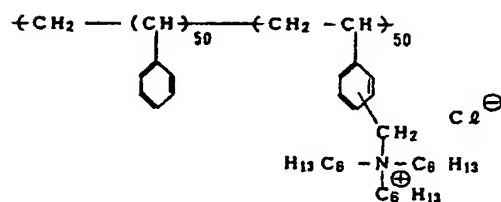


を順次塗布した白色支持体の上方に下記の層(1)～(5)を順次塗布した色素受像シートを調製した。

(1) アクリル酸とアクリル酸ブチルの80対20（重量比）の共重合体（ 2.2 g/m^2 ）および1,4-ビス（2,3-エポキシプロポキシ）-ブタン（ 0.44 g/m^2 ）を含有する層。
(2) アセチルセルロース（100gのアセチルセルロースを加水分解して、39.4gのアセチル基を生成する。）（ 3.8 g/m^2 ）およびスチレンと無水マレイン酸の60対40（重量比）の共重合体（分子量約5万）（ 0.2 g/m^2 ）および5-(β-シアノエチルチオ)-1-フェニルテトラゾール（ 0.115 g/m^2 ）を含有する層。

(3) 塩化ビニリデンとメチルアクリレートとアクリル酸の85対12対3（重量比）の共重合体ラタックス（ 2.5 g/m^2 ）およびポリメチルメタアクリレートラタックス（粒径1～3ミクロン）（ 0.05 g/m^2 ）を含有する層。

(4) 下記の媒染剤 (3.0 g/m²) とゼラチン (3.0 g/m²) を含有する媒染層。



(5) フタル化ゼラチン (1 g/m²) を含有する層。

次に下記組成の処理液を0.8 g 破裂可能な容器に充填した。

処理液

ベンジルアルコール	0.20 ml
1-フェニル-4-ヒドロキシ メチル-4-メチル-3-ピ ラゾリジノン	0.3 g
メチル-ヒドロキノン	0.012 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.6 g
亜硫酸ナトリウム	0.18 g
ヒドロキシメチルセルロース	4 g
水酸化カリウム (28%水溶液)	22.4 ml
H ₂ O	67 ml

感光要素①、②および③をウエッジを通して露光後、感光要素と色素受像シートとの間に処理液を60 μmの厚さで均一に展開し、25℃で2分後に色素受像シートを剥離することで転写色像を得た。

センシトメトリーの結果を表5に示す。これから明らかなように、比較用の感光要素①に比較し、本発明によるカブリ防止剤放出化合物を含む感光要素②および③で白地部のカブリの少ない良好な画像が得られることがわかる。

表 5

	最大濃度			最低濃度		
	B	G	R	B	G	R
感光要素① (比較用)	1.83	2.23	2.80	0.14	0.13	0.19
感光要素② (本発明)	1.88	2.20	2.75	0.10	0.10	0.14
感光要素③ (本発明)	1.85	2.19	2.73	0.09	0.10	0.12

実施例 6

次表のような多層構成のカラー感光要素 (6A) を調製した。

またカラー感光要素 (6A) の第1層、第3

層および第5層に本発明の化合物151をそれぞれ36mg/m²、36mg/m²、45mg/m²添加した以外は全く同様の組成をもつカラー感光要素(6B)を調製した。

*感光要素5A

第5層	ゼラチン(塗布量:1000mg/m ²)、硬膜剤*3(塗布量:20mg/m ²)、シリカ*5(塗布量:100mg/m ²)
第5層	紅感性乳剤 藍感光乳剤(臭素50セル%, 塗布量:銀400mg/m ²)、ジメチルスルファミド(塗布量:180mg/m ²)、ベンゾトリアゾール銀乳剤(塗布量:銀100mg/m ²)、増感色素D-1(塗布量:10 ⁻⁴ セル/m ²)、硬膜剤*3(塗布量:20mg/m ²)、イエロー色素併与性物質(A)(塗布量:500mg/m ²)、ゼラチン(塗布量:1000mg/m ²)、高沸点溶媒*4(塗布量:350mg/m ²)、界面活性剤*2(塗布量:100mg/m ²)
第4層	中間層 ゼラチン(塗布量:500mg/m ²)、硬膜剤*3(塗布量:15mg/m ²)、水酸化亜鉛*6(塗布量:400mg/m ²)
第3層	赤感性乳剤 藍感光乳剤(臭素50セル%, 塗布量:銀300mg/m ²)、ジメチルスルファミド(塗布量:180mg/m ²)、ベンゾトリアゾール銀乳剤(塗布量:銀100mg/m ²)、増感色素D-2(8×10 ⁻⁴ セル/m ²)、硬膜剤*3(塗布量:20mg/m ²)、マゼンタ色素併与性物質(B)(塗布量:320mg/m ²)、ゼラチン(塗布量:1000mg/m ²)、高沸点溶媒*4(塗布量:150mg/m ²)、界面活性剤*2(塗布量:100mg/m ²)
第2層	中間層 ゼラチン(塗布量:500mg/m ²)、硬膜剤*3(塗布量:15mg/m ²)、水酸化亜鉛*6(塗布量:400mg/m ²)
第1層	赤外光感光性乳剤 藍感光乳剤(臭素50セル%, 塗布量:銀300mg/m ²)、ジメチルスルファミド(塗布量:180mg/m ²)、ベンゾトリアゾール銀乳剤(塗布量:銀100mg/m ²)、増感色素D-3(塗布量:10 ⁻⁴ セル/m ²)、硬膜剤*3(塗布量:20mg/m ²)、シアン色素併与性物質(C)(塗布量:320mg/m ²)、ゼラチン(塗布量:1000mg/m ²)、高沸点溶媒*4(塗布量:150mg/m ²)、界面活性剤*2(塗布量:100mg/m ²)
支 持 体 (ポリエチレンテレフタレート 厚さ100μm)	

*1: トリクレシルフオスフェート

*2:

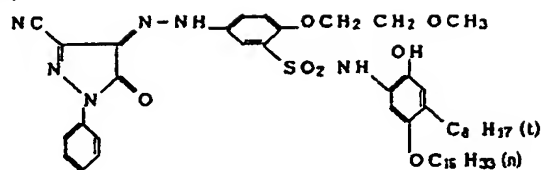
*3: $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ *4: $(150C_9H_{19}O)_3P=O$

*5: サイズ 4μm

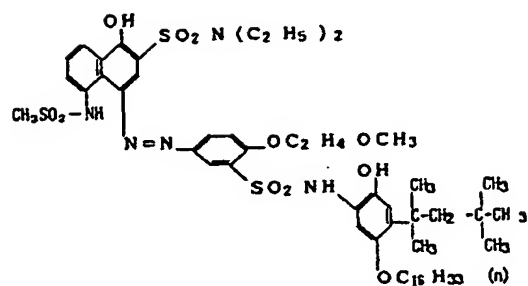
*6: サイズ 0.2~0.3μm

色素供与性物質

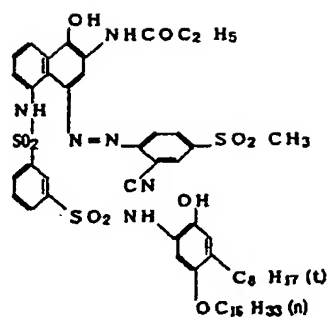
(A)



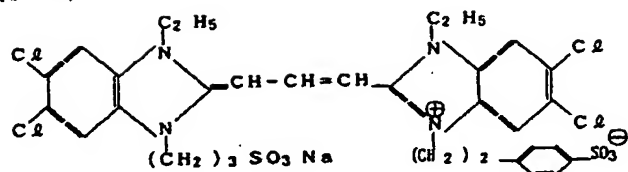
(B)

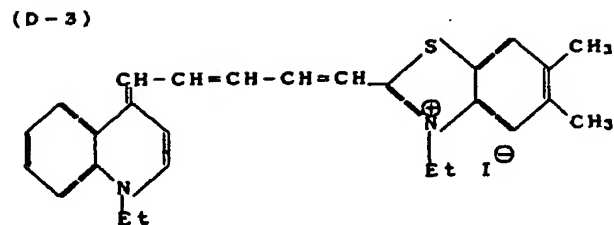
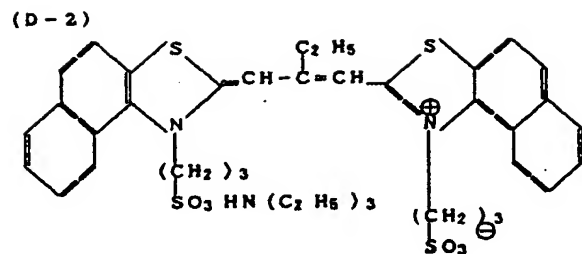


(C)



(D-1)

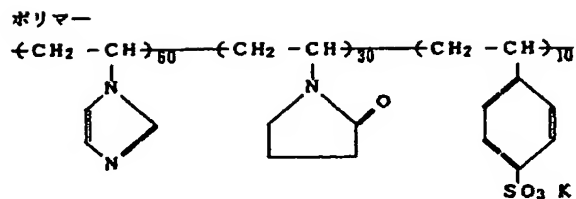




次に媒染層を有する受像材料の形成方法について述べる。

まず、下記構造のポリマー15gを水200mlに溶解し、10%石灰処理ゼラチン100g、ピコリン酸グアニジン9.4gを均一に混合した。この混合液を、酸化チタンを分散したポリエチレンでラミネートした、紙支持体上に85 μ mのウェット膜となるよう均一に塗布した後、乾燥した。

次に、ゼラチン硬膜剤H-1、0.75g、H-2、0.25gおよび水160mlおよび10%石灰処理ゼラチン100gを均一に混合した。この混合液を上記の塗布物上に60 μ mのウェット膜厚となるよう均一に塗布し乾燥して受像材料とした。



ゼラチン硬膜剤 H-1



ゼラチン硬膜剤 H-2



上記重層構成のカラー感光材料に、タングステン電球を用い、連続的に濃度に変化している G、R、I R 三色分解フィルター（G は 500 ~ 600 nm、R は 600 ~ 700 nm のバンドパスフィルター、I R は 700 nm 以上透過のフィルターを用い構成した）を通して、500 ルックスで 1 秒露光した。

この露光済みの感光材料の乳剤面に 15 ml/m² の水をワイヤーバーで供給し、その後色素固定材料と膜面が接するように重ね合せた。

吸水した膜の温度が 95℃ となるように温度調整したヒートローラーを用い 20 秒間あるいは 30 秒間加熱した後、色素固定材料を感光材料からひきはがすと、固定材料上に G、R、I R の三色分解フィルターに対応してイエロー、マゼンタ、シアンの鮮明な像が得られ

た。各色の最高濃度（D_{max}）と最低濃度（D_{min}）をマクベス反射濃度計（RD-519）を用いて測定した。その結果を以下に示す。

感光要素	95℃20秒		95℃30秒	
	最大濃度	最小濃度	最大濃度	最小濃度
6A	1.95	0.16	2.02	0.32
（比較）	2.10	0.14	2.21	0.30
	2.25	0.18	2.38	0.33
6B	1.93	0.13	1.95	0.19
（本発明）	2.06	0.12	2.08	0.18
	2.22	0.14	2.25	0.21

また、化合物 151 を第 2 層、第 4 層、第 6 層にのみそれぞれ 36 mg/m²、36 mg/m²、45 mg/m² 添加する以外は前記と同様にして作ったカラー感光材料を用いてもほぼ同様の効果が得られた。

以上の結果より本発明の化合物は高い現像停止効果を持つことがわかる。

出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 渡辺 望

同 弁理士 石井 陽

